

Zur Existenz linearer und cyclischer
Carbodikationen $C_4R_4^{2+}$
und verwandter Systeme

vorgelegt von
Dieter Brendel
aus Weiden/Opf.

*Duss
Erlangen
1985*

1985 # 265



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546221_0003

Zur Existenz linearer und cyclischer Carbodikationen $C_4R_4^{2+}$ und verwandter Systeme

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Dieter Brendel
aus Weiden/Opf.**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 09.05.1985

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Professor Dr. P. v. Ragué Schleyer

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Geibel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 1982 bis Januar 1985 am Lehrstuhl I des Instituts für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Das tiefe Verständnis und das großzügige Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. Paul von Ragué Schleyer ermöglichte es mir, die vorgegebene Problemstellung in größter Freiheit zu bearbeiten, wofür ich ihm aufrichtig danke. Sein Einfluß hat den Charakter dieser Arbeit entscheidend geprägt.

Für zahlreiche wertvolle Diskussionen bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. Armin Haag und meinem Kollegen Karl Schötz, für die gute Zusammenarbeit im Labor und am Bildschirm bei Herrn Dr. Timothy Clark, Roland Hacker, Elmar Kaufmann, Günter Spitznagel, Herrn Dr. Dieter Wilhelm und Herrn Dr. Ernst-Ullrich Würthwein.

Die Aufnahme der ESR-Spektren wurde nur durch die Mitarbeit von Herrn Dr. Hans-Gert Korth vom Inst. f. Organ. Chemie der Universität Essen und von Herrn Dr. Günter Grampp vom Inst. f. Phys. u. Theor. Chemie der hiesigen Universität möglich. Besonders danke ich in diesem Zusammenhang Herrn Prof. Dr. Reiner Sustmann und seiner Frau Scarlett für die entgegengebrachte Gastfreundschaft.

Die Einarbeitung an den NMR-Geräten erfolgte mit Hilfe von Herrn Dr. Eberhard Wilhelm, die Erstellung der Saunders-Apparatur mit Beratung durch Herrn Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl vom Inst. f. Org. Chemie der Universität Tübingen und unter Mitwirkung von Herrn Helmut Schneider. Mein Dank gilt ebenso allen anderen Angestellten und Mitarbeitern dieses Hauses, die hier nicht namentlich erwähnt werden konnten.

Finanzielle Förderung wurde mir durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährt, der ich deshalb verpflichtet bin.

Für Marion und meine Mutter

C'est en retardant ses conclusions, même lorsqu'elles lui
paraissent évidentes, qu'un penseur progresse.

1^{er} mars 51, Albert Camus

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	
1.1.	Carbokationen und Supersäuren	1
1.2.	Carbodikationen	2
1.3.	Problemstellung	3
2.	Das Tetramethylcyclobutadiendikation	
2.1.	Synthese der Vorstufen	15
2.2.	Methoden zur Generierung	17
2.3.	Dynamisches Verhalten und Stabilität	22
2.4.	Interpretation der TT-NMR-Spektren	26
2.5.	MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 2	34
3.	Zur Existenzfähigkeit des Tetramethylcyclobutadien- radikalkations im supersauren Medium	
3.1.	Generierung durch Photolyse des $AlX_{2n}-\sigma$ -Komplexes	37
3.2.	π - oder σ -Aromatizität	41
3.3.	ESR-Studien im supersauren Medium	43
3.4.	Tripletgrundzustand und thermisch erreichbarer Triplettzustand	50
3.5.	^{19}F -Kopplungen in anorganischen und organischen Molekülen	55
3.6.	MINDO/3-Rechnungen zu Abschnitt 3	59

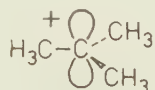
4.	Potentielle Vorläufer zur Darstellung des Tetramethyl- butatriendikations	
4.1.	Überblick und Syntheseplanung	61
4.2.	Vorstufen mit sauerstoffhaltigen Abgangsgruppen	
4.2.1.	Protonierte Diole	64
4.2.2.	Dimethoxyderivate	77
4.3.	Vorstufen mit Halogeniden als Abgangsgruppen	
4.3.1.	Verbrückte Kationen	83
4.3.2.	Die Fluorierung funktionalisierter tertiärer Alkohole	86
4.3.3.	Isomere Dichloride mit identischem Reaktionsverhalten	88
4.3.4.	Isomere Dibromide mit identischem Reaktionsverhalten	93
4.3.5.	3,4-Diiod-2,5-dimethylhexa-2,4-dien und ein verwandtes System	102
4.4.	Vorstufen ohne Abgangsgruppen	
4.4.1.	2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien	109
4.4.2.	2,5-Dimethylhexa-1,5-dien-3-in	112
4.5.	MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 4	118
5.	Wege zur Darstellung von Derivaten des Butadiendikations	
5.1.	Mehrfache 1,2-Methylgruppenverschiebungen	129
5.2.	Cyclisierungs- und Deprotonierungsmechanismen zur Stabilisierung positiv geladener Systeme	135
5.3.	Spektroskopische Eigenschaften von Antimonorganen	143
5.4.	Umsetzung von 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldeca-3,7-diin	146
5.5.	MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 5	149

6.	Aluminiumtrihalogenid katalysierte Reaktionen	
6.1.	Reaktion von 3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexa-2,4-dien	152
6.2.	Reaktion von 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldeca-3,7-diin	156
6.3.	Versuche zur Cyclisierung funktionalisierter Butinderivate	159
7.	Zusammenfassung	161
8.	Experimenteller Teil	163
9.	Anhang	184
10.	Literaturverzeichnis	201

1. Einleitung

1.1. Carbokationen und Supersäuren

Bereits 1902 beschrieb Gomberg¹ das in konzentrierter Schwefelsäure persistente² Triphenylmethylkation. Seither sind Carbokationen oder Carbeniumionen als reaktive Zwischenstufen zur Erklärung zahlreicher Mechanismen akzeptiert worden³. Das Kohlenstoffatom, das die positive Ladung trägt, ist normalerweise sp^2 -hybridisiert, und die Substituenten bevorzugen die planare Anordnung, wie z.B. im tert-Butylkation.



Auf Grund ihrer hohen Reaktivität waren Carbeniumionen nur in Ausnahmefällen spektroskopisch zu beobachten. Erst in den sechziger Jahren wurde vor allem durch die Pionierleistung von Olah ein intensives Studium organischer Kationen möglich⁴. Dafür ist ein Medium äußerst geringer Nucleophilie und sehr starker Säuren erforderlich. Die verwendeten Brønstedt-Lewis-Supersäuren besitzen mehr als die 10^{12} fache Acidität von konzentrierter Schwefelsäure. Als Maß der Säurestärke dient die Hammett'sche Säurefunktion H_0 ⁵, mit der Dissoziationskonstante pK'_B der konjugierten Säure und dem Dissoziationsverhältnis BH^+/B ,

$$H_0 = pK'_B - \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B} \quad (1)$$

das spektroskopisch bestimmt werden kann. Per Definition nennt man Säuren, die stärker als die Lewissäure $AlCl_3$ sind, Lewis-Supersäuren, wie z.B. die höherwertigen Halogenide von Arsen, Antimon, Bismut oder Tantal. Konjugierte Brønstedt-Lewis-Supersäuren wie $H^+AlCl_4^-$ oder $H^+BF_4^-$ besitzen H_0 -Werte zwischen -15 und -16. Die Systeme HSO_3F-SbF_5

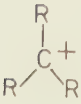
Säure (100%)	H ₀
HClO ₄	-13.0
HSO ₃ CF ₃	-14.6
HSO ₃ F	-15.6

Tab.1 Brønstedt-Supersäuren, geordnet nach zunehmender Acidität
(H₀ von konz. H₂SO₄: -11.9).

(magic acid) und HF-SbF₅ (fluoroantimonic acid) erreichen H₀-Werte von -25 bis -28 und sind zur Darstellung persistenter - im Supersauren langlebiger - Carbokationen befähigt.

Die spektroskopischen Methoden zum Nachweis von Carbeniumionen umfassen UV-, IR-, Raman- und Schwingungsspektroskopie ebenso wie kryoskopische und konduktometrische Messungen³. Detaillierte strukturelle Informationen lassen sich aber am ehesten aus ¹H, ²H, ¹⁹F und ¹³C-NMR-Daten⁶ oder mit Hilfe von Röntgenstrukturen ermitteln⁷.

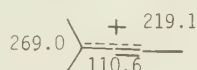
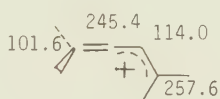
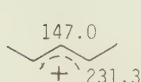
Bezeichnend für klassische Carbokationen ist die auf Grund der mangelnden Elektronendichte auftretende Entschirmung der betreffenden Kerne, was

	R	C ⁺	R
	Methyl	335.7	48.3
	Cyclopropyl	272.0	33.4, 31.7
	Phenyl	211.9	140.9, 144.3, 131.3, 144.1
	Hydroxy	166.3	-

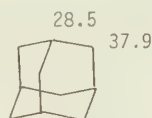
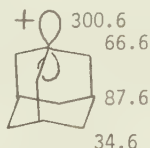
Tab.2 ¹³C-chemische Verschiebungen ausgewählter Carbokationen in magischer Säure; δ_{TMS} [ppm] (Lit.8).

in einer erheblichen Tieffeldverschiebung der Signale in den NMR-Spektren resultiert⁹. Aus Tab.2 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Ladungsdelokalisation in die Substituenten die π -Elektronendichte am positiv geladenen Kohlenstoff wieder zunimmt und zu einer Abschirmung des kationischen Zentrums führt¹⁰, was durch induktive π -Polarisation verstärkt werden kann¹¹.

Speziell ist die Ladungsverteilung über ein C_3 -Gerüst zu erwähnen¹². Bekannt sind Allyl- bzw. Enallyl- und Allenylkationen, die typische ^{13}C -chemische Verschiebungen besitzen. Das Cyclopropenyliumkation ist der



kleinste bekannte Aromat. Sonderfälle stellen nichtplanare Carbeniumionen wie das 1-Adamantylkation¹³ dar, dessen positive Ladung durch Hyperkonju-



gation über die colinearen σ -Bindungen verteilt wird, was durch Vergleich der ^{13}C -NMR Daten mit denen des Adamantans bewiesen werden kann.

Neben diesen klassischen Systemen kann man noch zwischen schnell equilibrierenden und nichtklassischen Kationen unterscheiden. So zeigt das degenerierte 2,3-Dimethylbutylkation nur zwei ^{13}C -NMR Signale bei 197.8 und 32.1 ppm (Abb.1), das Cyclopentylkation nur ein einziges bei 98.4 ppm, da die 1,2-H-Verschiebungen zu schnell verlaufen, um auf der NMR-Zeitskala erfaßt zu werden.

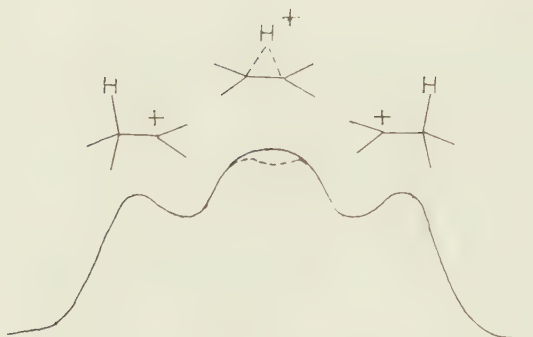


Abb.1 Energieprofil des 2,3-Dimethylbutylkations
(double minimum energy surface; Lit.14).

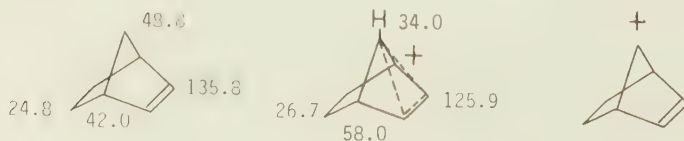
In diesen Fällen wie auch beim Cyclopropylcarbinylkation ließ sich durch Deuteriumisotopeneffekte und ^{13}C -CPMAS Spektroskopie¹⁵ zeigen, daß



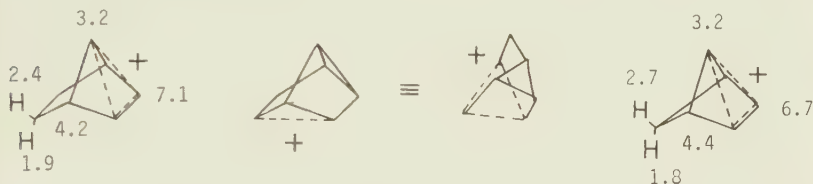
es sich jeweils um schnell equilibrierende Grenzstrukturen handelt und nicht um scheinbar symmetrische Ionen. Saunders gelang es auf diese Weise



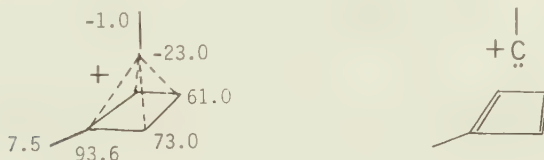
auch, die nichtklassische Struktur des Norbornylkations (σ -bridging) zu beweisen¹⁶.



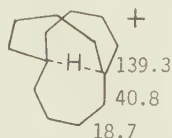
Weitere Beispiele nichtklassischer Kationen sind das Norbornenylkation und seine Derivate (π -bridging)¹⁷. Auffallend ist an dem unsubstituierten Kation, daß, verglichen mit Norbornen, praktisch keine positive Ladung am Kohlenstoffgerüst zu finden ist. Eine bereits von Olah diskutierte Umlage-



rung zum Cyclopropylcarbinyllkation würde wiederum zur nichtklassischen σ -Verbrückung führen, und die entsprechenden ^1H -NMR Daten ließen sich auch mit dieser Struktur vereinbaren¹⁸, aber Masamune gelang es, das noch gespanntere Bicyclo-[2.1.1]-System zu charakterisieren¹⁹. Die positive



Ladung erscheint also in der Peripherie dieser Moleküle. Über eine Vielzahl pyramidalen Kationen wurde in jüngerer Zeit berichtet²⁰. Die ^{13}C -NMR Hochfeldverschiebungen sind signifikant für derartige Strukturen^{21,22}.



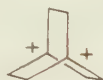
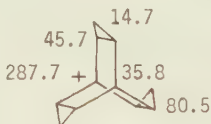
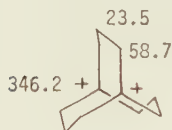
Auch das erste Beispiel für ein μ -hydridoverbrücktes Carbokation, in dem das zwischen zwei partiell positiv geladenen Kohlenstoffen befindliche Wasserstoffatom eine negative Teilladung trägt, ist bekannt²³. Voraussetzung bei allen diskutierten Beispielen ist die Annahme von Saunders, daß Gegenion und Lösungsmittel keinen merklichen Einfluß auf Carbeniumionen ausüben²⁴. Primäre Kationen, insbesondere das Methylkation, sind in

Lösung nicht zu beobachten²⁵, das kurzlebige Vinylkation konnte dagegen erstmals von Speranza dargestellt werden^{26,27}.



1.2. Carbodikationen

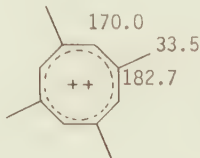
In der Gasphase sind Carbodikationen bereits länger bekannt²⁸, jedoch erlaubt die Massenspektroskopie nur indirekte Strukturaussagen²⁹. Die ersten arylstabilisierten Carbodikationen wurden ebenso wie die durch Alkyl-einheiten separierten in den sechziger Jahren entdeckt³⁰. Bemerkenswert



sind die ¹³C-chemischen Verschiebungen des 1,5-Bicyclo[3.3.3]undecandiyl-dikations³¹, die die erwartete p-σ-Überlappung wiedergeben. Vom [3.3.3.0.0.0] Undecan-System ist bislang nur das Monokation bekannt³². Auch das entsprechende [2.2.2]Octandiyl-dikation konnte noch nicht dargestellt werden. Eine bereits existierende Publikation soll in Kürze revidiert werden³³.



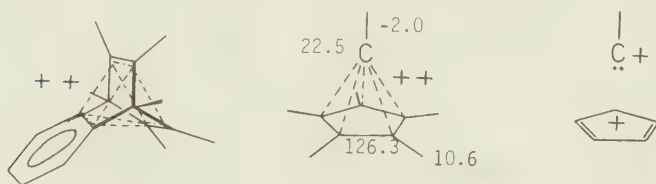
162.8 bis 145.6 ppm



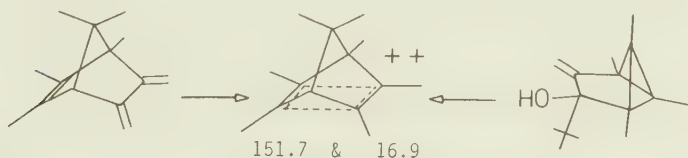
Eine Vielzahl aromatischer Dikationen - auch Heteroatome enthaltende Ringe³⁴ - wurde inzwischen synthetisiert^{30,35}. Neben dem [16]Annulendikation, das von Oth und Mitarbeitern beschrieben wurde³⁶, sind auch mehrere

Derivate des Cyclooctatetraendikations³⁷ und des Cyclobutadiendikations³⁸ bekannt. Es gelang bisher aber nicht, die unsubstituierten Vertreter der beiden letzten Klassen darzustellen.

Das Konzept der Aromatizität sollte wiederum auf den dreidimensionalen Fall übertragbar sein. Versuche zur Synthese eines Benzobarrelendikations blieben bislang erfolglos³⁹. Dagegen ist das räumliche Isomere des anti-

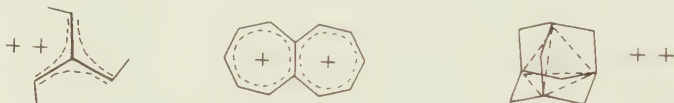


aromatischen Hexamethylbenzoldikations bekannt^{22,40,41}, das sowohl experimentell als auch rechnerisch charakterisiert wurde. Nach ab-initio Rechnungen für den Grundkörper befinden sich nur 14% der positiven Ladungen an der apikalen Gruppe und sind dort gänzlich am Wasserstoff lokalisiert. Ob und wie sich derartige Systeme durch Interaktion mit ihrer nächsten Umgebung stabilisieren könnten, wurde in keinem Fall diskutiert.



Schnelle Equilibrierung (scrambling) der Kohlenstoffatome im permethylierten Norbornadiendikation ist die Ursache dafür, daß im ¹³C-NMR Spektrum nur zwei Signale, eines für die Gerüstkohlenstoffatome und eines für die der Methylgruppen, beobachtet werden können⁴². Der berechnete Wert der gemittelten chemischen Verschiebung von 152 ppm bestätigt die Theorie überraschend gut.

Der zuletzt diskutierte Fall zeigt zwei Phänomene. Erstens wird die vor der Generierung am Edukt vorhandene t-Butylgruppe völlig in das entstehende Kohlenstoffgerüst eingebaut und ist daher zur Erweiterung des Grundkörpers in vielen Fällen geeignet. Zweitens ist keine der üblichen klassischen oder nichtklassischen Schreibweisen zur exakten Beschreibung dieses Moleküls heranzuziehen.



Der Versuch, ein γ -konjugiertes Dikation darzustellen⁴³, blieb ebenso ohne Erfolg wie die zur Synthese des annelierten Ditropyliumdikations oder des Adamantendikations³⁰. Die Gründe dafür mögen von Fall zu Fall verschieden sein. Es sollte aber festgehalten werden, daß die Variabilität kationischer Systeme eine ständige Herausforderung an die Phantasie des Synthetikers bleibt, der mit jedem Experiment neue Anregungen erhalten kann. In diesem Sinn lassen sich Carbodikationen auch als durch eine zweite positive Ladung destabilisierte Carbeniumionen auffassen⁴⁴.

1.3. Problemstellung

Die Kernresonanzspektroskopie stellt im Augenblick die wichtigste und wertvollste analytische Methode dar, um strukturelle Informationen über Carbodikationen zu gewinnen. Ziel der vorliegenden Arbeit sollte zunächst die Konformationsanalyse des von Olah und Staral erstmals dargestellten Tetramethylcyclobutadiendikations sein³⁸, das seine Stabilität der Hückel- π -Aromatizität verdankt. Die in unserem Arbeitskreis am $C_4H_4^{2+}$ -Grundkörper

durchgeführten Berechnungen begünstigen nicht die klassische planare Struktur 1, sondern eine um 30° bis 40° gefaltete Struktur 2⁴⁵. RHF/STO-3G Rechnungen ergaben für $C_4H_4^{2+}$ mit D_{2d} -Geometrie eine Umklappbarriere von 11.7 kJ/mol mit der D_{4h} -Konfiguration als Übergangszustand. RHF/4-31G und RHF/6-31G* Optimierungen liefern entsprechende Werte von 19.2 bzw. 31.4 kJ/mol. Die Diederwinkel zwischen den CCC-Ebenen des Grundkörpers nehmen je nach Methode von 146.8° auf 144.2° bzw. 137.4° ab, wobei die H-Atome

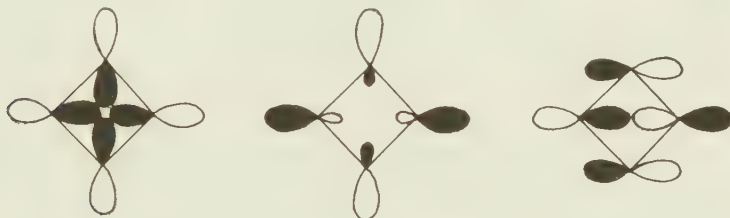
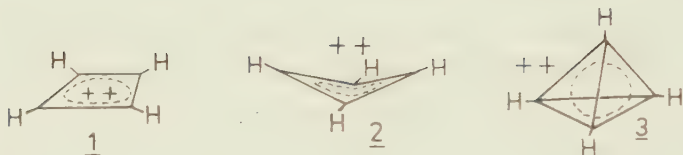


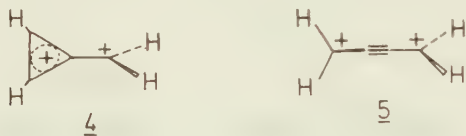
Abb.2 Schematische Darstellung des $2a_{1g}$, $2b_{2g}$ und eines $3e_u$ Molekülorbitals von 1 (D_{4h} -Symmetrie).

sich auf die axiale Position zubewegen. Als Grund für dieses unerwartete Ergebnis nahm man die verminderte Abstoßung im Inneren des Ringes bzw. die bessere Überlappung der bindenden Orbitale wegen der kürzeren CC-Abstände an. Die mit RHF/STO-3G ermittelte Umklappbarriere für das tetramethylsubstituierte Cyclobutadiendikation beträgt 9.6 kJ/mol, die Abweichung aus der Ebene 25.4° . Es wurden aber höhere Barrieren für verbesserte Basissätze vorhergesagt.

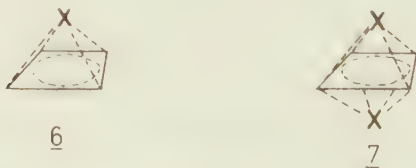
Jüngere Arbeiten der selben Gruppe befaßten sich unter anderem mit möglichen Isomeren vom Typ $C_4H_4^{2+}$ ⁴⁶. So sollte das Methylencyclopropendikation in der senkrechten Konformation, 4, nur 7.1 kJ/mol ungünstiger als 2 sein, das entsprechende Butatriendikation 5 aber um 49.0 kJ/mol günsti-



ger, falls ein 4-31G/4-31G Basissatz Verwendung findet. Genau entgegengesetzte Ergebnisse erhält man mit 6-31G^{*}/4-31G bzw. mit MP2/6-31G^{*},



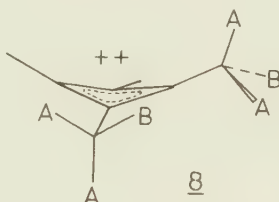
nämlich eine Destabilisierung von 4 gegenüber 2 um 26.8 bzw. 39.3 kJ/mol, und für 5 sogar um 59.4 bzw. 82.4 kJ/mol. Den Ergebnissen, die mit den größeren Basissätzen erhalten werden, ist der Vorzug zu geben. Die tetraedrische Struktur 3 stellt gemäß der bisher benutzten Argumentation einen dreidimensionalen Antiaromaten dar und sollte daher nicht zu beobachten sein. Wir waren nun daran interessiert, ob sich die Umlagerung eines dieser Systeme in sein Isomer und die Existenz von 5 in der kondensierten Phase nachweisen läßt. Auch stand die Frage offen, ob das mit SbF₅ in



SO₂ClF generierte Tetramethyrcyclobutadiendikation als Kontaktionenpaar in Lösung existiert und komplexe Gegenionen wie SbClF₅⁻ oder SbF₆⁻ eine Rolle spielen können, wie in 6 oder 7. Ist dies der Fall, dann sollte eine Änderung des Mediums merkbare Abweichungen der ¹³C-chemischen Ver-

schiebungen verursachen.

Um zwischen 1 und 2 unterscheiden zu können, sollte nach einem Vorschlag von P.v.R.Schleyer in syn-Position am Vierring jeweils eine Gruppe mit ABA-Substituenten eingeführt werden⁴⁶, 8, um das System mit Hilfe der dynamischen NMR Spektroskopie untersuchen zu können.



Mehrere Methoden zur Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante k für durch Austausch verbreiterte NMR Signale stehen zur Verfügung. Für den Bereich des schnellen Austausches $W^*/\delta\nu \ll 1$ gilt

$$k = \frac{\pi(\delta\nu)^2}{2(W^* - W_0)} \quad (2)$$

wobei W^* die Signalbreite auf halber Höhe des austauschverbreiterten Signals, W_0 die Breite bei Abwesenheit dynamischer Effekte darstellt und $\delta\nu$ die Frequenzdifferenz $\nu_A - \nu_B$ der beiden Kerne A und B. Häufig findet auch der einfache Koaleszenzausdruck

$$k_{\text{koal}} = \frac{\pi\delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

Verwendung, der unter der Bedingung $\delta\nu \gg (\pi T_2)^{-1}$ bei der Koaleszenztemperatur gilt. Eine exakte Analyse kann dagegen sehr aufwendig werden⁴⁷. Die freie Aktivierungsenergie $\Delta G_C^\ddagger$ für den Übergangszustand in einem System mit Austausch zwischen zwei gleichermaßen populierte Orten errechnet sich nach

$$\Delta G_C^\ddagger = aT[9.972 + 1\lg(T/\delta\nu)] \quad (4)$$

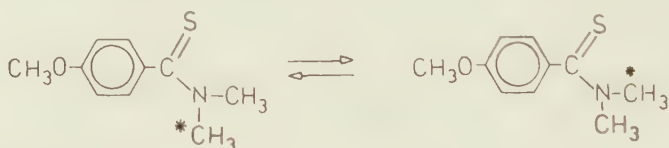
bzw. für ein koaleszierendes AB-System nach

$$\Delta G_C^\ddagger = aT[9.972 + 1\lg(T/\sqrt{(\delta\nu)^2 + 6J_{AB}^2})] \quad (5)$$

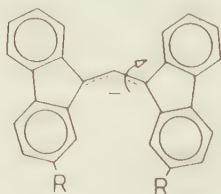
mit $a = 4.575 \cdot 10^{-3}$ und $\Delta G_C^\ddagger$ in kcal/mol. (5) wurde aus der vereinfachten Gleichung

$$k_{\text{koal}} = \pi\nu \frac{\sqrt{(\delta\nu)^2 + 6J_{AB}^2}}{2} \quad (6)$$

hergeleitet. So beträgt $\Delta G^\ddagger \sim 68.6$ kJ/mol für den Austausch der beiden Methylgruppen in p-Methoxy-N,N-dimethylthiobenzamid und wurde in einem



Temperaturbereich von 28 bis 104°C bestimmt⁴⁷.



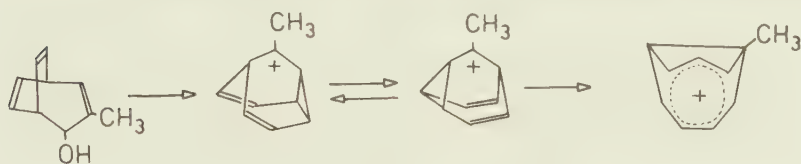
R = CABA

Bewicki untersuchte den Topomerisierungsprozeß in substituierten, sterisch gehinderten Allylanionen⁴⁸. Der Austausch der Arylgruppen in endo- und exo-Position kann prinzipiell mittels Rotation durch die Ebene des Allylsystems oder durch einen "flip"-Mechanismus stattfinden, bei dem die Substituenten in endo-Position nicht aneinander vorbei bewegt

werden. Durch Substitution der Arylreste mit Isopropylgruppen erzeugt man diastereotop Methylgruppen, falls ein solcher Mechanismus wirksam ist. Oberhalb 30°C wurde jedoch keine Aufspaltung gefunden. Im Temperaturbereich von -20 bis +60°C wurde die Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ der internen Rotation aus Signalformen im ^{13}C -NMR Spektrum mit Hilfe der 'least squares'-Methode zu 57 ± 7 kJ/mol bestimmt.

In dem für die Beobachtung des Tetramethylcyclobutadiendikations zugänglichen Temperaturbereich von -80 bis -40°C ⁴⁹ sind Barrieren von 37-46 kJ/mol nötig, um mit der DNMR Methode erfaßt werden zu können. Bei höherer Temperatur dominieren Folgereaktionen, bei tieferer überwiegen Linienverbreiterungen durch Viskosität und T_2 -Effekte, was eine Auswertung der Spektren durch Analyse der Signalformen verhindert.

Diese Problematik konnte im Fall des 9-Barbaralykations von Ahlberg auf elegante Weise umgangen werden ⁵⁰. Durch selektive Einstrahlung auf ausgewählte Kohlenstoffatome während der Aufnahme der FT- ^{13}C -NMR Spektren konnte der Transfer der ^{13}C Spinsättigung beobachtet werden, wenn das 9-Methyl-



Derivat eingesetzt wurde. Die gemessene niedrige Barriere der degenerierten Umlagerung von 31.9 kJ/mol veranlaßte die Autoren, alternative Mechanismen zu der erwarteten Cope-Umlagerung zu postulieren und sekundäre carbokationische Zwischenstufen vorzuschlagen.

Es scheint derzeit praktisch unmöglich, Barrieren von ca. 10 kJ/mol, wie sie für Alkylderivate von 1 bzw. 2 vorausgesagt wurden, mit herkömmlichen Methoden zu erfassen.

Inzwischen führte die moderne Computertechnologie zur Entwicklung der Festkörper-NMR Spektroskopie. In den Arbeitskreisen von Pines, Ernst und Hashi wird weltweit gemeinsam an der selektiven Anregung von Multiquanten-übergängen in Flüssigkristallen und Kristallen geforscht, was Aussagen über Struktur und Orientierung einzelner Moleküle ermöglicht⁵¹, während Lysterla, Yannoni und Fyfe CPMAS-NMR (cross polarization magic angle spinning) Studien benutzen¹⁶, um z.B. die in Lösung gemessene Aktivierungs-



barriere von Semibullvalen, ca. 23 kJ/mol⁵², auch im Kristall nachzuweisen. Ihre Studie führte zu dem Ergebnis, daß die Barriere im Festkörper zwar etwa gleich hoch, die Geschwindigkeit der Umlagerung aber um den Faktor 20 langsamer und diese außerdem auf Grund von Packungseffekten im Kristall nicht mehr degeneriert sein soll⁵³. Auch Brown fand bei einer CPMAS-NMR Studie eines Morphinsalzes jeweils unterschiedliche Strukturen in Lösung und im Kristall⁵⁴.

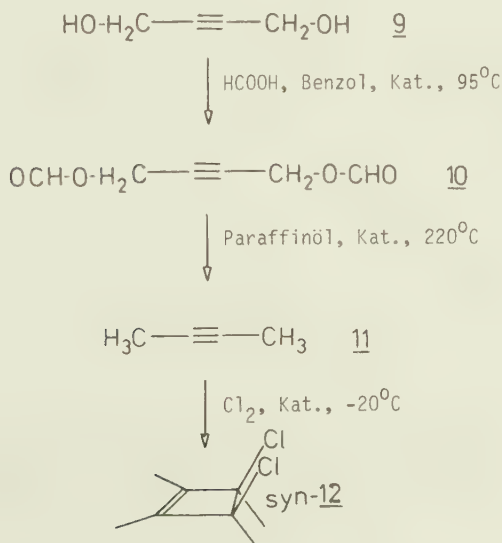
Es wird vermutlich diesen Methoden vorbehalten bleiben, zur Klärung des diskutierten Problems beizutragen.

2. Das Tetramethylcyclobutadiendikation 20

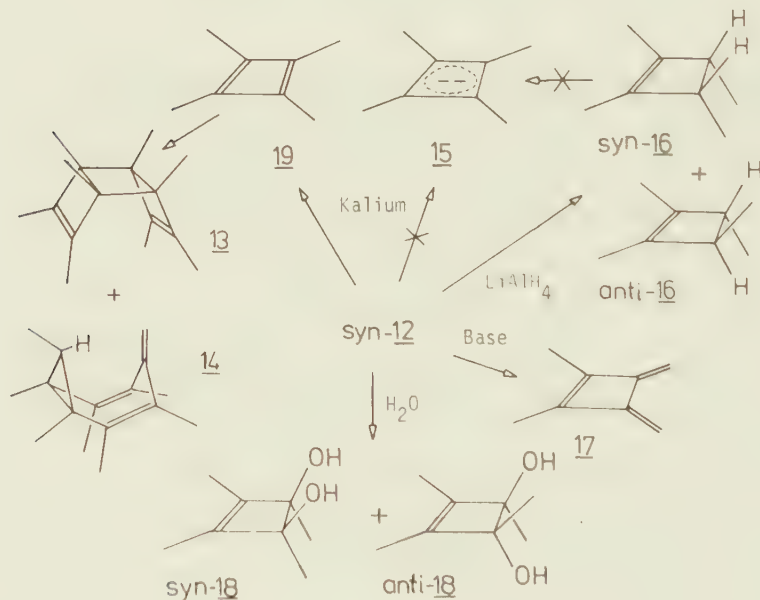
2.1. Synthese der Vorstufen

Zur Darstellung des erstmals von Smirnow-Samkow beschriebenen syn-3,4-Dichlortetramethylcyclobutens syn-12⁵⁵ wurde ein kostengünstiger vierstufiger Syntheseweg gewählt, dessen Kernstück die modifizierte Butin-2-Synthese nach einer Patentvorschrift der BASF von Himmele und Mitarbeitern bildet⁵⁶. Es war das Verdienst von Criegee, durch intensive Forschung in seinem Arbeitskreis ein weites Gebiet der Vierringsynthesen zu erschließen^{57,58}.

Ausgangsmaterial bildete But-2-in-1,4-diol 9, das durch Veresterung mit Ameisensäure in 1,4-Diformyloxybut-2-in 10 überführt wurde. Pyrolyse von 10 unter katalytischer Abspaltung von zwei Mol Kohlendioxid an Kupfer er-



gab 11 in ca. 70% Ausbeute. Dieses wurde nach der Vorschrift von Criegee zu syn-12 umgesetzt⁵⁵. Es wurde versucht, aus syn-12 durch Reduktion mit dispergiertem Kalium das Tetramethylcyclobutadiendianion 15 darzustellen. Die Reduktion führte - vermutlich über Tetramethylcyclobutadien 19 - aber zu den bereits bekannten Produkten syn-Oktamethyltricyclo[4.2.0.0²⁵]octa-3,7-dien 13 und 8-exo-Heptamethyl-4-methylenbicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien 14⁵⁹. Auch konnte 15 ausgehend von syn-1,2,3,4-Tetramethylcyclobuten syn-16 nicht mit der Superbase Trimethylsilylmethylkalium⁶⁰ dargestellt wer-



Schema 1

den⁶¹. Pettit identifizierte das unsubstituierte Cyclobutadiendianion an Hand der Abfangprodukte⁶². Boche konnte durch ¹³C-NMR Spektroskopie be-

legen, daß zwei Drittel der beiden negativen Ladungen des bei -30°C persistenten Dikalium-tetraphenylcyclobutadiendiids durch Delokalisation in die Substituenten verteilt werden⁶³. Daß sich Dianion 15 nicht bilden kann, liegt sowohl am ungünstigen induktiven Effekt der Alkylgruppen als auch an der mangelnden Möglichkeit zur Solvation⁶⁴.

Die Umsetzung von syn-12 mit einer geeigneten Base führt unter HCl-Abspaltung zu 1,2-Dimethyl-3,4-dimethylencyclobuten 17⁶⁵, was die Einführung von ABA-Substituenten in syn-Position erlaubt^{49,66}. Pasto und Mitra gelang die Synthese von 3,4-Bis(alkyliden)cyclobutenen durch reduktive Dimerisierung von Propargylchloriden⁶⁷, und im Arbeitskreis von Hogeveen wurden Aluminiumhalogenid- σ -Komplexe verschieden substituierter Cyclobutadiene mit Thionylchlorid zu Dichloriden umgesetzt⁶⁸.

Experimentelle Unzulänglichkeiten wie die Bildung von Isomerengemischen, die große Empfindlichkeit der Alkylhalogenide und die in Abschnitt 1.3. diskutierten Gründe ließen die Synthese entsprechender Vorstufen des Cyclobutadiendikations mit diastereotopen Substituenten aber wenig sinnvoll erscheinen.

Dagegen diene syn-18 als alternative Vorstufe zur Darstellung des Tetramethylcyclobutadiendikations 20. Tetramethylcyclobutadien 19 selbst ist - ebenso wie Cyclobutadien - bisher nur intermediär bekannt⁶⁹.

2.2. Methoden zur Generierung von 20

Das Tetramethylcyclobutadiendikation 20 ließe sich prinzipiell auf vier Arten in Lösung darstellen:

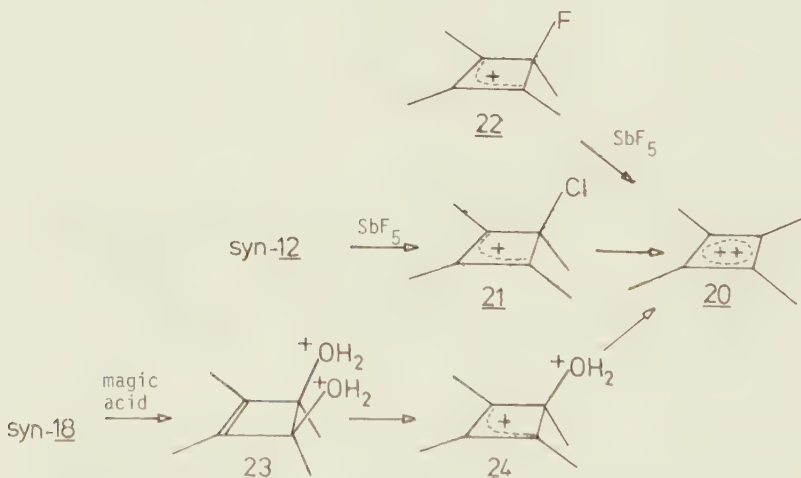
- 1) Zweifache Oxidation des antiaromatischen 19

2) Protonierung der exocyclischen Methylengruppen in 17

3) Abspaltung formal anionischer Abgangsgruppen wie F^- , Cl^- , Triflat etc.

4) Abspaltung formal neutraler Abgangsgruppen wie H_2O , CH_3OH etc.

Während Methode 1 an der Unzugänglichkeit von 19 scheitert⁶⁹, führt Kontakt von 17 mit starken Säuren zu Polymerisation und verhindert Vorschlag 2. Gemäß Methode 3 führten Olah und Staral die Synthese von 20 aus³⁸.



Schema 2

Die Generierung in SO_2 erwies sich gegenüber der in SO_2ClF als nachteilig, da 20 in dem nucleophileren Schwefeldioxid instabiler ist. Die 1H -chemischen Verschiebungen sind Lösungsmittelabhängig: $\delta^{TMS} = 3.68$ ppm (s, $-40^\circ C$, SbF_5/SO_2) gegenüber 4.11 ppm (s, $-50^\circ C$, SbF_5/SO_2ClF). Den Autoren gelang die Beobachtung von 21 nur in SO_2 , uns dagegen auch in SO_2ClF , vorausgesetzt, es wurde nur der doppelte Überschuss an SbF_5 pro abgehendem Halo-

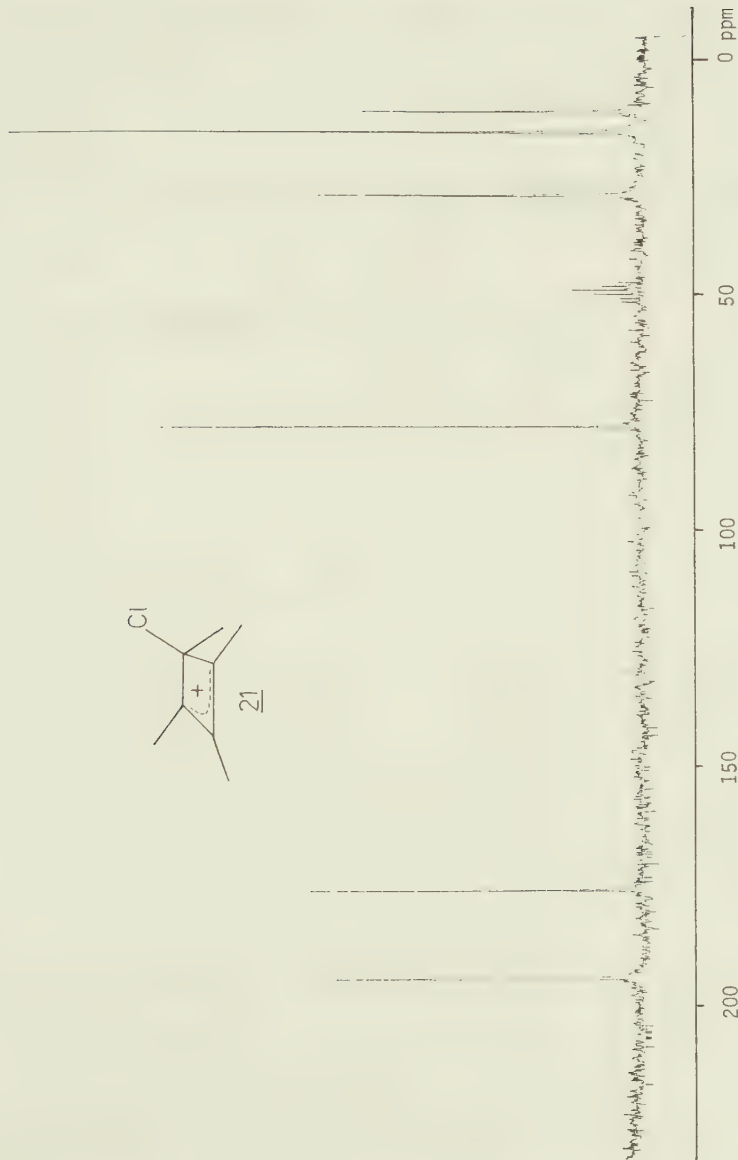
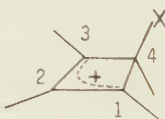


Abb. 3 ^{13}C -NMR Spektrum von 21 in SO_2ClF bei -60°C . Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind von externem Methanol- d_4 auf TMS umgerechnet.

genid eingesetzt. Nicht möglich war der Nachweis der Dikationen 23 und 24, die als Zwischenstufen bei der Bildung von 20 auftreten, da bei der Umsetzung von syn-18 stets mit dem sechs- bis achtfachen Überschuß an magischer Säure ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ 1:1) gearbeitet wurde.

Verbindung	Ringkohlenstoffatome			Methylkohlenstoffatome			Ref.
	1,3	2	4	1,3	2	4	



<u>21</u> X = Cl	195.1	174.4	76.0	14.0	9.8	27.3	38,70
-65°C, SO ₂							
<u>21</u> ^a	193.3	174.6	76.6	14.5	10.1	27.8	b
-60°C, SO ₂ ClF							
<u>22</u> X = F ^c	181.4	175.5	96.4	13.0	9.9	20.0	38
-60°C, SO ₂							
<u>25</u> X=OSOC1F ⁺	183.9	175.3	63.6	13.7	11.1	28.7	b
-20°C, SO ₂ ClF							

a) bezogen auf externes CD₃OD: δ^{TMS} - 48.0 ppm; b) diese Arbeit; c) ¹⁹F-Kopplungskonstanten für die Ringkohlenstoffatome: ²J_{CF}=13.4, ³J_{CF}=15.6, ¹J_{CF}=228.9 Hz.

Tab.3 ¹³C-chemische Verschiebungen ausgewählter Cyclobutenylkationen.

Ein besonderes Problem bei der Generierung von Kationen und Dikationen geringer Persistenz, bedingt durch den Angriff eines Nucleophils, Umlagerung oder Bildung von Radikalkationen, stellt die Durchmischung von Edukt

und Reagens bei sehr tiefen Temperaturen dar. Oft führt schnelle Polymerisation oder lokale Überhitzung zu unerwünschten Nebenprodukten. Eine der schonensten Arten der Generierung von Carbokationen ist die von Saunders entwickelte Molekularstrahlmethode⁷¹. Die Reaktanden werden dazu bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr durch Düsen auf dem Boden eines auf -196°C gekühlten Duranglasgefäßes kondensiert. Das Lösungsmittel kann vorgelegt werden oder co-

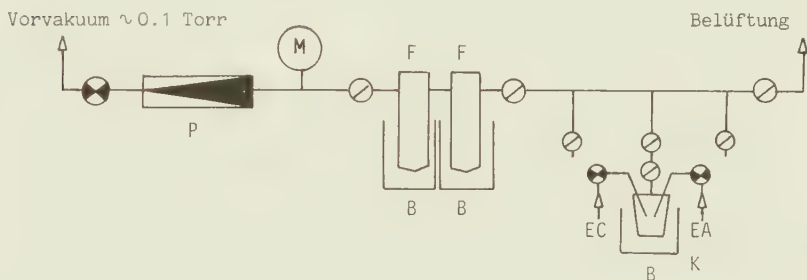


Abb.4 Schemazeichnung der Molekularstrahlapparatur nach Saunders (Lit.71).

P Hg-Diffusionspumpe; M Ionisationsmanometer; F Kühlfallen;
B Kühlbäder, Dewarschalen; K Kondensationsgefäß; EC Einlaß für
Kohlenwasserstoffe; EA Einlaß für Antimonpentafluorid.

destilliert. Die so erhaltene Matrix wird langsam erwärmt und kurz nach dem Auftauen in ein angeschmolzenes vorgekühltes NMR Röhrchen überführt.

Die Nachteile der Methode bestehen darin, daß der zur Darstellung von Dikationen benötigte hohe Überschuß an Antimonpentafluorid mit einer erheblichen Viskositätssteigerung verbunden ist, und sich der magic acid-Komplex nicht ohne Zersetzung sublimieren läßt, der zur Umsetzung von Alkoholen benötigt wird.

Nach der Methode von Saunders stellten wir erstmals ein Dikation, 20,

dar. Der sehr sauberen Generierung waren aber im Bezug auf die erreichbaren Konzentrationen Grenzen gesetzt.

Alternativen sind externes, mechanisches Vermischen und anschließender Transfer ins NMR Röhrchen⁷³ oder direktes Vermischen im NMR Röhrchen nach Zugabe jeweils kleiner Portionen der gewünschten Edukte oder derer Lösungen. Immer aber sollte die Substanz vorher möglichst tief vorgekühlt werden, um hohe Temperaturdifferenzen beim ersten Kontakt mit der Reagenslösung gering zu halten³⁹.

2.3. Dynamisches Verhalten und Stabilität von 20

Die Temperaturabhängigkeit der ¹³C-chemischen Verschiebung des aus syn-12 durch Umsetzung mit Antimonpentafluorid nach Saunders dargestellten 20 ist in Tab.4 mit dem unter Einwirkung von magic acid aus syn-18 generierten Tetramethylcyclobutadiendikation verglichen.

Temperatur	syn- <u>12</u> und SbF ₅		syn- <u>18</u> und HSO ₃ F/SbF ₅ (1:1)	
[°C]	C _{Ring}	C _{Methyl}	C _{Ring}	C _{Methyl}
-110 a)	-	-	-	-
-90	210.50	19.27	209.38	18.88
-70	211.04	19.38	209.63	18.88
-50	211.86	19.54	210.07	19.03
-30	- b)	-	210.46	19.12
-60	syn- <u>12</u> und HSO ₃ F/SbF ₅ :		209.7	18.8 Ref.38

Tab.4 ¹³C-chemische Verschiebungen von 20 in SO₂ClF; δ in ppm gegen externes TMS. a) keine Signale meßbar; b) kritisches Signal-Rausch-Verhältnis.



Abb.5 ^{13}C -NMR Spektren von aus syn-18 mit magic acid in SO_2ClF generiertem 20 in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Referenzsignal, externer Dimethylether ($\delta^{\text{TMS}} = 59.5\text{ppm}$), wurde ebenso wie die ab -30°C beobachteten Folgeprodukte der besseren Übersicht wegen weggelassen.

Wechselt man das Lösungsmittel, so erhält man bei -70°C für die Ringkohlenstoffatome von 20 eine ^{13}C -chemische Verschiebung von $\delta = 209.6$ ppm in SbF_5/SO_2 im Gegensatz zu $\delta = 210.4$ ppm in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ ⁷⁴ bzw. nach unserer Messung $\delta = 211.0$ ppm in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ (Tab.4). Diese Abweichungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede, die auf Grund der verschiedenen Darstellungsmethoden im gleichen Lösungsmittel gefunden werden. Die Tatsache, daß bei Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid eine Verringerung der Tieffeldverschiebung in den ^{13}C -NMR Spektren um ca. 2 ppm und noch ausgeprägter in den ^1H -NMR Spektren um ca. 0.4 ppm (siehe Abschn. 2.2.) gefunden wird, drückt aus, daß das polarere SO_2 in der Solvenshülle, die ja hauptsächlich um die Methylgruppen aufgebaut ist, mehr Partialladung "übernehmen" kann als das weniger nucleophile SO_2ClF . Im gleichen Sinn kann auch magic acid als polareres Lösungsmittel fungieren.

An dem bei -90°C aufgenommenen Spektrum in Abb.5 fällt die starke Verbreiterung der Methylgruppen auf. Derartige Effekte könnten durch Rotationsbarrieren hervorgerufen werden, wie es von Olah für methylsubstituierte Bicyclo[3.3.0]octadienyldikationen vorgeschlagen wurde, und der



auf Grund der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR Signale der Brückenkopfmethylgruppen folgerte, daß diese in syn-Position orientiert sein müssen ⁷⁵. Dieses Argument ist jedoch für 20 nicht anwendbar. Auch die erhöhte Viskosität der Lösung kann nicht die Ursache für diese Beobachtung sein, da dann auch die Ringkohlenstoffatomsignale verbreitert erscheinen müßten. Auf dieses Phänomen soll im folgenden Abschnitt ausführlich eingegangen

werden.

Wichtig für das Verständnis ist in diesem Zusammenhang auch, ob die bei tiefen Temperaturen beobachtete geringere Intensität der Methylenkohlenstoffsignale nur durch Verbreiterung, oder auch durch unvollständige longitudinale Relaxation der Kerne (T_1) hervorgerufen wird. Deshalb wurden Spektren mit 2.0, 4.0, 6.0 und 8.0 Sekunden Repetitionszeit bei -90°C aufgenommen. Zur korrekten Bestimmung des T_1 -Effekts ist die Integration der Signale notwendig⁷⁶. Vorausgesetzt, die untersuchten Kerne sind völlig relaxiert, sollte das Integrationsverhältnis in Relation zu der Zahl der vermessenen Atome stehen. Ein trotzdem verbleibender Unterschied wird dann durch den NOE (Nuclear Overhauser Enhancement) -Effekt verursacht.

Eine auswertbare Integration ist aber nur bei ruhiger Basislinie zu erhalten. In diesem Fall konnten wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses nur die Signalintensitäten verglichen werden, was in Abb.6 dargestellt wurde.

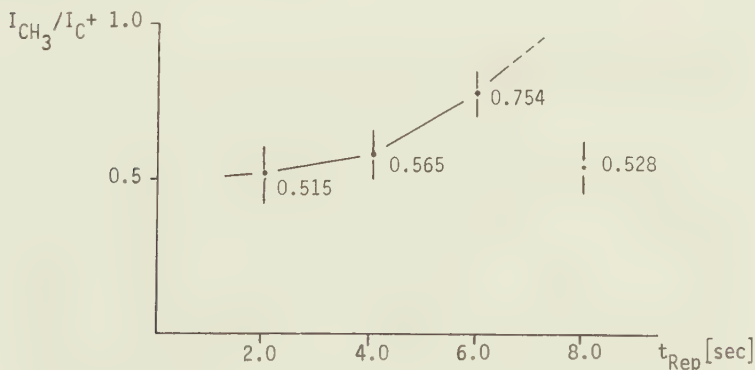


Abb.6 Auftragung der Intensitätsverhältnisse von Methyl- zu Ringkohlenstoffatomsignalen von 20 bei -90°C in magic acid/ SO_2ClF in Abhängigkeit von der Repetitionszeit t_{Rep} ; Scanzahl jeweils 1000; Dauer 0.6, 1.1, 1.7 bzw. 2.2 Stunden pro Aufnahme.

Es wird ersichtlich, daß mit zunehmender Verlängerung der Repetitionszeit das Verhältnis der beobachteten Signale sich dem Wert 1 nähert. Mit anderen Worten, es muß ein Mechanismus wirksam sein, der eine schnellere Relaxation der Ringkohlenstoffatome bei tiefer Temperatur ermöglicht, während man ab -50°C den erwarteten NOE-Effekt beobachten kann (Abb.5).

Der letzte Meßwert weicht unerwartet stark ab. Ursache dafür ist ein reversibles partielles Erstarren der Probe nach ungefähr vier Stunden bei -90°C , was zu erheblich erhöhter Viskosität und dadurch starker Verbreiterung der Signale führt. Es wird eine Umstrukturierung und Neuorientierung der Ionen vermutet. Dieser "Alterungseffekt" vieler im Super-sauren generierter Proben verhindert ein unbegrenzt langes Studium sowohl an der Temperaturuntergrenze als auch mitunter im gesamten Temperaturbereich. Prinzipiell ist 20 von -100°C bis -20°C beobachtbar, für längere Studien ist aber ein Bereich von -70°C bis -50°C einzuhalten.

2.4. Interpretation der TT-NMR Spektren von 20

Spiesecke und Schneider fanden als erste eine Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit der Ladungsdichte in unsubstituierten Aromaten⁷⁷. Demnach verursacht eine positive (negative) Ladung im Molekül eine Gesamtverschiebung aller Ringkohlenstoffatomsignale um 100 ppm zu tiefem (hohem) Feld^{78,79}. Ein Versuch, gefundene Abweichungen von dieser Korrelation mit veränderten Bindungswinkeln und dadurch variierten Hybridisierungen zu erklären, blieb unbefriedigend. Prinzipiell sollte eine Korrelation von ^{13}C -NMR Signalverschiebungen mit atomaren Elektronendichten besser durch die gegenläufigen Effekte der σ - und π -Ladungen in Aromaten beschrieben wer-

werden⁸⁰.

Unter Vernachlässigung der Methylgruppen in 20 stimmt die experimentell gemessene Verschiebung der Ringkohlenstoffatomsignale des Cyclobutadiendikations nach Stothers sehr gut mit dem theoretisch vorhergesagten Wert von ca. 209 ppm überein⁷⁴, der sich leicht aus der Summe der Werte für die Verschiebung von Benzol, $\delta^{\text{TMS}} = 128.7$ ppm, und einer halben positiven Ladung pro Ringatom, $\delta = 80$ ppm, berechnen läßt. Es sei angemerkt, daß sich die Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen nicht in einfacher Weise auf eine analoge Beziehung der ^1H -NMR Daten übertragen läßt⁸¹. Größere Tieffeldverschiebungen der Protonensignale sowohl des Cyclooctatetraendianions⁸² als auch des 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraendikations⁷⁵ lassen sich durch einen stärkeren Ringstromeffekt dieser Spezies erklären. Trotz der Möglichkeit, die Ladungen auf mehr Atome zu verteilen, erscheinen in dem zuletzt erwähnten Dikation die Methylgruppen bei einer ^1H -chemischen Verschiebung von $\delta^{\text{TMS}} = 4.27$ ppm, in Dikation 20 dagegen bei 4.11 ppm.

Der Einfluß von Lösungsmittel und Gegenion auf die ^1H -NMR Spektren eines aromatischen Carbanions ist in Tabelle 5 am Cyclopentadienidanion gezeigt⁸³ und wird entsprechend auch für Carbokationen diskutiert^{84,85}.

Gegenion	Lösungsmittel	δ^{TMS} [ppm]
Na	DMSO	5.29
Na	Acetonitril	5.48
Na	THF	5.54
Li	THF	5.52
Mg ^a	THF	5.77

Tab.5 ^1H -chemische Verschiebungen des Cyclopentadienidanions in Abhängigkeit von seiner Umgebung; a) zwei Cp-Einheiten; für $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ wurde in THF $\delta^{\text{TMS}} = 4.06$ ppm gemessen (Lit.83).

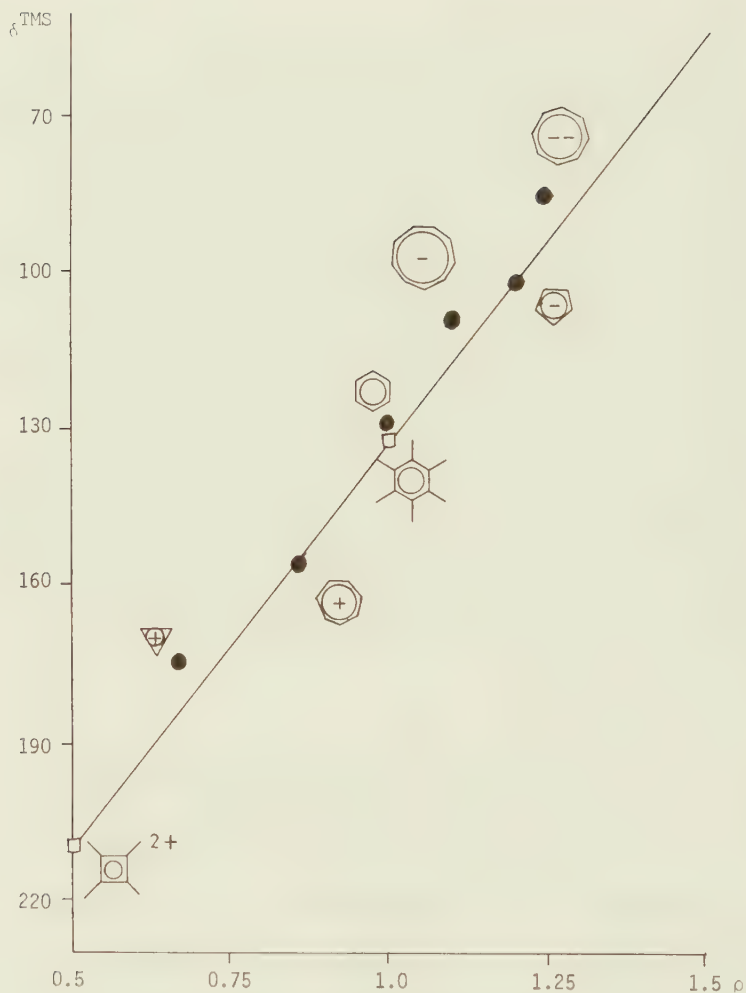


Abb. 7 Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebung δ^{TMS} [ppm] von Ringkohlenstoffatomsignalen neutraler und geladener Aromaten (● $P=H$, □ $R=CH_3$) mit der theoretischen π -p Ladungsdichte ρ [e] pro Ringatom nach Spiesecke und Schneider⁷⁷ (siehe Abschn. 9.1.).

Aus den vergleichsweise geringen Abweichungen der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 20 läßt sich folgern, daß im typischen Temperaturbereich von -70°C bis -50°C das "freie", nur von Solvensmolekülen umgebene Dikation vorliegen sollte. Da lediglich zwei π -p Elektronen vorhanden sind, ist der Ringstrom gering. Die verstärkt an den Wasserstoffatomen der Methylgruppen auftretende positive Ladung bedingt stattdessen die verstärkte Entschirmung der Alkylreste. Ein weiterer Hinweis auf diesen Sachverhalt ist die auffallende Verbreiterung der Methylsignale. Ursache dafür ist nicht eine gehin- derte Rotation, sondern eine durch starke Dipol-Dipol bzw. Ion-Dipol Wech- selwirkungen bedingte Verkürzung der transversalen Relaxationszeit T_2 .

Während die Spin-Gitter Relaxation (T_1) einen Energieaustausch mit der Umgebung beinhaltet, ist die Spin-Spin Relaxation (T_2) ein Entropieprozeß. Er bedingt die Abnahme der Magnetisierung in der $x'y'$ -Ebene des rotieren- den Rahmens, die man auch freien Induktionsabfall oder FID (Free Induction Decay) nennt. Signale, die nach diesem Mechanismus außer Phase laufen, entwickeln sich nach der exponentiellen Funktion $f(t)=\exp(-t/T_2^*)$ ^{86,87}, die auch Feldinhomogenitäten und unvollständige Entkopplungen enthält ⁸⁸.

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2^i \quad (7)$$

Man erhält so die "meßbare" Halbwertsbreite der Lorentz-Resonanzkurve:

$$\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2^* \quad (8)$$

Der am häufigsten auftretende Relaxationsmechanismus entsteht durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung zweier isochroner Kerne. Bereich I in Abb.8 re- präsentiert die nichtviskose flüssige Phase, Bereich II den Zustand hoher Viskosität, Bereich III "bewegliche" Festkörper wie z.B. Polymere bei

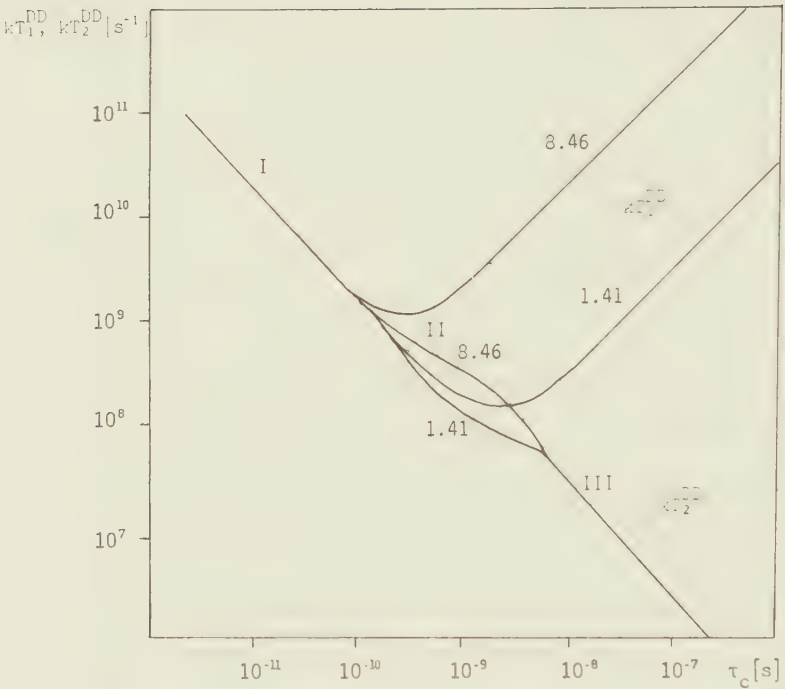


Abb.8 Abhängigkeit der dipolaren Relaxationszeiten T_1^{DD} und T_2^{DD} von der Korrelationszeit τ_c und der magnetischen Induktion B_0 [T] für zwei isochrone Kerne mit Kernspin $I = 1/2$. Der Faktor k [s^{-2}] enthält unter anderem den Abstand r dieser Kerne^{86,87} (Skalen logarithmisch).

Raumtemperatur (im Gegensatz zu Kristallstrukturen, wie sie in anorganischen Salzen vorliegen).

Moleküle in Lösung können sich isotrop reorientieren und führen ungeordnete Bewegungen aus, die bei höherer Molmasse ($M > 300$) entsprechend

langsam verlaufen, was eine effizientere Relaxation nach dem T_1 -Mechanismus bewirkt⁷⁶. Unter der Bedingung $\omega_0 \tau_C \ll 1$ (extreme narrowing condition), die nur in Bereich I gilt, sind T_1 und T_2 gleich lang, bei tieferen Temperaturen kann T_2 abnehmen, während T_1 wieder ansteigt. Erwähnenswert ist die Abhängigkeit von T_1^{DD} vom Abstand der relaxierenden Kerne für ein ^1H - ^{13}C -System,

$$1/T_1^{DD} \sim (1/r_{CH}^6) \tau_C \quad (9)$$

die eine intra molekulare Wechselwirkung durch den Raum begünstigt. Intermolekulare ^1H - ^{13}C Wechselwirkungen spielen dagegen für die meisten organischen Moleküle keine wesentliche Rolle (s. Abschn. 4.3.4.).

Ein weiterer wichtiger Mechanismus ist die skalare oder Spin-Spin Relaxation. Von skalarer Relaxation 1. Ordnung spricht man, falls die Geschwindigkeit des chemischen Austausches eines Kernes zwischen zwei Positionen größer ist als die Kopplungskonstante bzw. $1/T_1$ eines der beiden kovalent gebundenen Kerne, und die Zeit kurz ist, in der diese nicht koppeln können. An Stelle eines Multipletts beobachtet man dann ein Singlett.

Analog verhält sich die skalare Relaxation 2. Ordnung. Voraussetzung ist, daß die gekoppelten Kerne durch eine ähnliche oder ein Vielfaches dieser Larmorfrequenz miteinander wechselwirken können⁸⁹. Statt verschiedener Orte "sieht" der relaxierte Kern dann unterschiedliche Spinzustände des Nachbarkerns. Von Bedeutung ist die skalare ^{13}C - ^{13}C Relaxation in großen Molekülen.

Bei Kohlenstoffatomen, an die ein Wasserstoffatom gebunden ist, mit $T_1(^{13}\text{C}) > T_1(^1\text{H})$ und $1/T_1(^1\text{H}) \ll 2\pi J_{CH}$ wurde eine Verkürzung der transversalen Relaxationszeit T_2 des ^{13}C -Atoms beobachtet⁸⁸.

Für geladene Moleküle ist auch die Spin-Rotations Relaxation von Bedeutung, da sie von der Elektronenverteilung im gegebenen Molekül abhängt.

Normalerweise treten die die Korrelationszeit τ_J bestimmenden Unterbrechungen der Winkelgeschwindigkeit in Flüssigkeiten zu oft auf, um eine effiziente Relaxation der ^{13}C -Kerne zu gewährleisten, d.h., die Modulation der Wechselwirkungen findet bei höheren Frequenzen statt als der Larmorfrequenz der Kohlenstoffatome. Bei kleinen Molekülen oder freibeweglichen Gruppen liegt τ_J im Bereich von ω_0 .

Es läßt sich zeigen, daß τ_J und τ_C , das für die Dipol-Dipol Relaxation charakteristisch ist, sich reziprok zueinander verhalten⁸⁸.

$$\tau_J \tau_C = 1/6kT \quad (10)$$

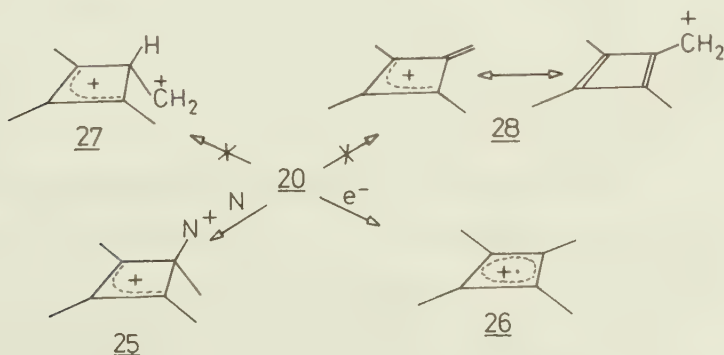
Falls beide Mechanismen wirksam sind, führt Temperaturerhöhung zur Verkürzung von T_1^J bei gleichzeitiger Verlängerung von T_1^{DD} , sodaß eine Änderung von T_1^{obs} kaum bemerkbar ist, der NOE-Effekt sich aber drastisch verringert. Die Spin-Rotations Relaxation ist der einzige Mechanismus, der bei einem Anstieg der Temperatur zu einer Verlängerung der Korrelationszeit führt⁹⁰.

Die bislang ausgeführten Überlegungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Abkühlen einer Lösung bei gleichzeitiger Zunahme der Viskosität begünstigt Korrelationszeiten mittlerer Dauer, denen Resonanzfrequenzen von 10^7 bis 10^8 Hz für ^{13}C -Atome entsprechen. Allgemein gilt, daß dann die Signale von Kohlenstoffatomen intensiver erscheinen, diejenigen von ^{13}C -Atomen aber, die Wasserstoffatome mit positiver Partialladung tragen, können zusätzlich verbreitert werden. Als Mechanismen für diesen T_2 -Effekt sind Dipol-Dipol und skalare Relaxation in Betracht zu ziehen. Erwärmen führt zu kürzeren Korrelationszeiten (Abb.8) und CH_n -Gruppen treten durch den NOE-Effekt hervor, der durch Einstrahlung der Protonenfrequenz (Breitbandankopplung) während der Aufnahme eines ^{13}C -NMR Spektrums erzeugt wer-

den kann ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Dabei wird die Population der Wasserstoffatome gestört und damit indirekt die Population der benachbarten ^{13}C -Atome, was zu einer erhöhten Spindichte in den energieärmeren Niveaus der Kohlenstoffatome Anlaß gibt. Dieses Prinzip läßt sich mit dem Solomon-Schema veranschaulichen (s. Anhang 9.3.)⁹¹. Der maximal erreichbare Verstärkungsfaktor für das ^1H - ^{13}C System beträgt theoretisch 2.988, kann aber durch das Auftreten anderer Relaxationsmechanismen, die den W_1^X Übergang begünstigen, merklich verringert werden⁹².

Als Konsequenz ergibt sich, daß, falls Carbokationen in geringer Konzentration in Lösung vorliegen, bei höheren Temperaturen die Methylgruppen im ^{13}C -NMR Spektrum stärker hervortreten und tertiäre positiv geladene Kohlenstoffatome leichter übersehen werden können, während bei tiefen Temperaturen CH_n -Gruppen wegen ihrer Signalverbreiterung übersehen werden können. Beispiele hierzu, in denen die Signalintensitäten in Abhängigkeit von den jeweils postulierten Strukturen diskutiert werden, finden sich in den nächsten Abschnitten.

Bisher unbeantwortet blieb die Frage nach dem Grund für die ungewöhnliche Stabilität von Dikation 20. Aus den verfügbaren Daten läßt sich nicht er-



Schema 3

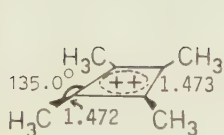
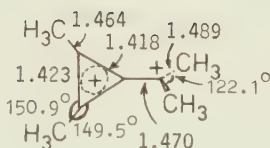
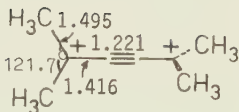
kennen, daß Komplexe wie 6 oder 7 eine entscheidende Rolle spielen. Die Aromatizität begünstigt 20, die beiden positiven Ladungen, die auf engem Raum zusammengedrängt sind, destabilisieren dagegen 20. Dadurch sollte der Angriff eines Lösungsmittelmoleküls unter Bildung von 25, die Reduktion zum Radikalkation 26 oder die Abspaltung eines Protons relativ leicht möglich sein. Gerade der zuletzt erwähnte Prozeß wird im Fall von 20 nicht beobachtet.

Bereits eine 1,2-Wasserstoffverschiebung würde unter Verlust der Aromatizität zu einem primären Kation 27 führen, die Abspaltung eines Protons sogar zu dem in einer Grenzstruktur als Antiaromat zu formulierenden exo-Methylen-trimethylcyclobutenylkation 28. Meines Wissens sind Systeme vom Typ 28 unbekannt und diesbezügliche Rechnungen mit Vorsicht zu betrachten 43.

Radikalkationen sind in den NMR Spektren an Bandenverbreiterungen und Verschiebungen der Kernresonanzsignale zu erkennen (Kontaktverschiebung) 93,94. Deshalb wurden, um einen sicheren Nachweis für 26 zu erbringen, ESR Untersuchungen^{95,96} im supersauren Medium durchgeführt (Abschn.3), da in dieser Hinsicht keine NMR Studien ausgewertet wurden.

2.5. MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 2

Nach der semiempirischen MNDO-Methode⁹⁷ wurden die Standardbildungsenthalpien ΔH_F^0 für die den Grundkörpern 1 (D_{4h}), 4 (C_{2v}) und 5 (D_{2d}) entsprechenden permethylierten Systeme 20, 29 und 30 berechnet. Die Strukturen wurden weitgehend optimiert, auf einen zusätzlichen Programmschritt zur bestmöglichen Optimierung (precise) wurde wegen der nur geringfügigen Verbesserungen der Ergebnisse verzichtet.

202930

Bindungslängen in Å

Dikation	MNDO			Dikation	4-31G//4-31G ⁴⁶
	ΔH_f° in kJ/mol	relative			relative
	(kcal/mol) ⁹⁸	Energie			Energie
<u>30</u>	2155 (515.1)	0 (0)		<u>5</u>	0 (0)
<u>20</u>	2204 (526.8)	49 (11.7)		<u>4</u>	56 (13.4)
<u>29</u>	2217 (529.9)	62 (14.8)		<u>1</u>	68 (16.2)

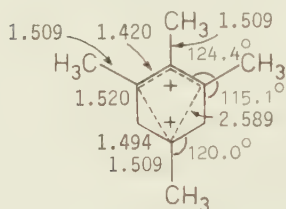
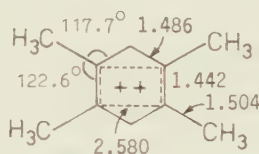
Da keine Symmetrierestriktionen vorgegeben wurden, besitzen alle mit MNDO berechneten Strukturen die Punktgruppe C_1 (Schönfliesymbolik). Eine Abwinkelung des Vierrings von Dikation 20 wird mit diesem Programm nicht gefunden, deshalb wurde 20 dem berechneten planaren Grundkörper 1 gegenübergestellt. Wie erwartet ist die Reihenfolge der nach MNDO berechneten Stabilitäten dem mit dem kleinsten ab initio Basissatz erhaltenen Ergebnis am ähnlichsten (s. Abschn. 1.3. und Lit. 46), wie eine Gegenüberstellung der relativen Energien zeigt.

Sowohl in 29 als auch in 30 erhält man durch Drehung der einen Hälfte des Moleküls senkrecht zur anderen die günstigste Anordnung, da dadurch die π -Konjugation zwischen den beiden positiven Zentren unterbrochen und eine Stabilisierung durch Hyperkonjugation ermöglicht wird.

Für eine tetraedrische Struktur von 20 findet man ebenso wenig wie für

die gewinkelte (puckered) ein Potentialminimum. MNDO ist auch nicht in der Lage, Abweichungen aus der Ebene für vier- und fünfgliedrige Kohlenwasserstoffringe richtig wiederzugeben⁹⁹.

Eine Erweiterung des Konzepts der Aromatizität ist das der Homoaromatizität¹⁰⁰, das auf Winstein zurückgeht¹⁰¹.

3132

$$\Delta H_F^0 = 2013 \text{ kJ/mol (481.1 kcal/mol)} \quad \Delta H_F^0 = 2140 \text{ kJ/mol (511.4 kcal/mol)}$$

Experimentell sollten die dem Dikation 20 entsprechenden 1,2- und 1,3-Bis(homo)cyclobutadiendikationen 31 und 32 durch zweifache Protonierung von Isodurolo bzw. Durolo in magischer Säure zugänglich sein, obwohl sich Hexamethylbenzol in Fluorsulfonsäure nur einmal protonieren läßt¹⁰².

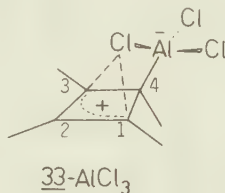
Beide Sechsringe sind nach MNDO Rechnungen eben, die HCH-Bindungswinkel der Methylengruppen sind in 32 um 100.8° , in 31 um 104.1° aufgeweitet. Die unerwartete Stabilität von 31 gegenüber 32 ergibt sich auf Grund der Möglichkeit zur Ausbildung einer allylischen Teilstruktur, die einem tertiären carbokationischen Kohlenstoffatom gegenüberliegt. Ein direkter Vergleich der Standardbildungsenthalpien von 31 und 32 mit der von 20 ist nicht zulässig.

3. Zur Existenzfähigkeit des Tetramethylcyclobutadien- radikalkations im supersauren Medium

3.1. Generierung durch Photolyse des Al_nX_{2n} - σ -Komplexes

In den beiden nächsten Abschnitten wurden in knapper Form die bisher bekannten Daten und deren Problematik zusammengestellt, um sie mit den danach beschriebenen Ergebnissen dieser Studie vergleichen zu können.

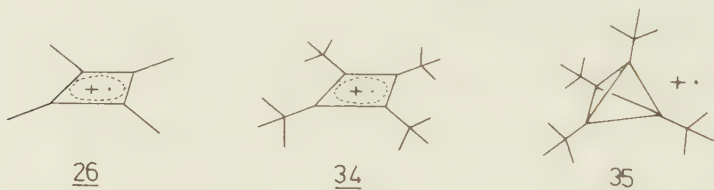
11 trimerisiert unter AlCl_3 -Katalyse zu Hexamethyldewarbenzol¹⁰³. Als Zwischenstufe wurde der Tetramethylcyclobutadien- AlCl_3 - σ -Komplex 33- AlCl_3 postuliert¹⁰⁴, den Hogeveen und Mitarbeiter eingehend untersuchten¹⁰⁵.



Die Struktur von 33- AlCl_3 , das auch als Derivat des Homocyclopropenylumkations aufgefaßt werden kann¹⁰⁶, wurde sowohl durch Kernresonanzdaten - die Ringkohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -NMR Spektrum (-10°C) bei $\delta^{\text{TMS}} = 164.3$ (C_1 und C_3) und 162.0 (C_2) ppm, C_4 wird durch ^{27}Al -Quadrupolkopplung zu stark verbreitert¹⁰⁷ - als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse¹⁰⁸ - Abstände in Å [10^{-10}m]: 1.387 $\text{C}_1\text{-C}_2$, 1.510 $\text{C}_1\text{-C}_4$, 1.98 $\text{C}_4\text{-Al}$ - bewiesen. Im Kristall kann ein Chloratom mit dem Allylteil des Rings wechselwirken, in Lösung wurde durch Messung der Linienverbreiterungen eine konsequente 1,2-Verschiebung des AlCl_3 -Teils mit $\Delta G^\ddagger = 65.7$ kJ/mol ermittelt. 26 konnte durch Photolyse aus 33- AlCl_3 , 33- Al_2Cl_6 und 33- Al_2Br_6 generiert werden¹⁰⁹.

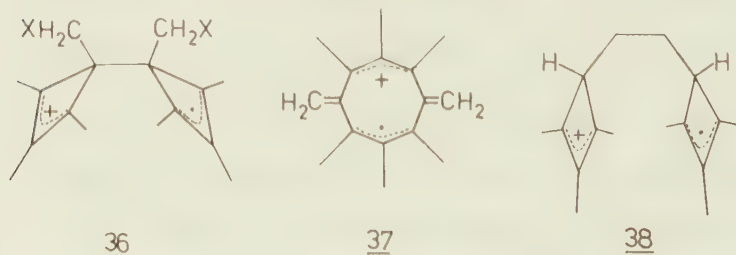
Das ESR-Spektrum von 26, gemessen bei -80°C , zeigt elf der erwarteten

dreizehn Linien mit einer Kopplungskonstante a^H von 0.875 mT (g-Wert: 2.0030, $a^{13C} = 0.404$ mT¹¹⁰; $\underline{33}$ -d₁₂-Al₂Cl₆: $a^D = 0.132$ mT, theoretisch 25 Linien). Das Intensitätsverhältnis des äußersten zum mittleren Signal beträgt 1:924 (s. Anh. 9.4.). Substituiert man den Vierring mit tButylgruppen, $\underline{34}$ ($a^H = 0.027$ mT, $g = 2.003$), so resultiert wegen der 36 equivalent koppelnden Protonen ein Intensitätsverhältnis von 1:9075135300 und man beobachtet nur 27 der theoretisch 37 Linien¹¹¹. Neben Kopplungskonstanten, g-Wert und



Computersimulationen ist auch das Intensitätsmuster eine wertvolle Hilfe bei der Analyse von ESR-Spektren.

$\underline{26}$ wandelt sich durch Erwärmen auf Raumtemperatur in ein anderes Radikalkation um, das ebenso nach Unterbrechung der UV-Bestrahlung oder durch Oxidation von $\underline{13}$ mit AlCl₃ erhalten wird¹⁰⁹. Dem Spektrum ($a_1^H(12H) = 0.837$ mT, $a_2^H(6H) = 0.138$ mT, $a_3^H(4H) = 0.046$ mT, $g = 2.003$, $\Delta B_{pp} = 0.018$ mT¹¹²; Simulation) wurde Struktur $\underline{36}$ oder $\underline{37}$ zugeschrieben, was durch die hier reprodu-



zierten Computersimulationen bestätigt werden sollte. Sowohl der Einbau einer unbekannten Gruppe X in $\underline{36}$ als auch eine totale Umstrukturierung wie in $\underline{37}$ bieten eine nur teilweise befriedigende Lösung und Erklärung an. Auch

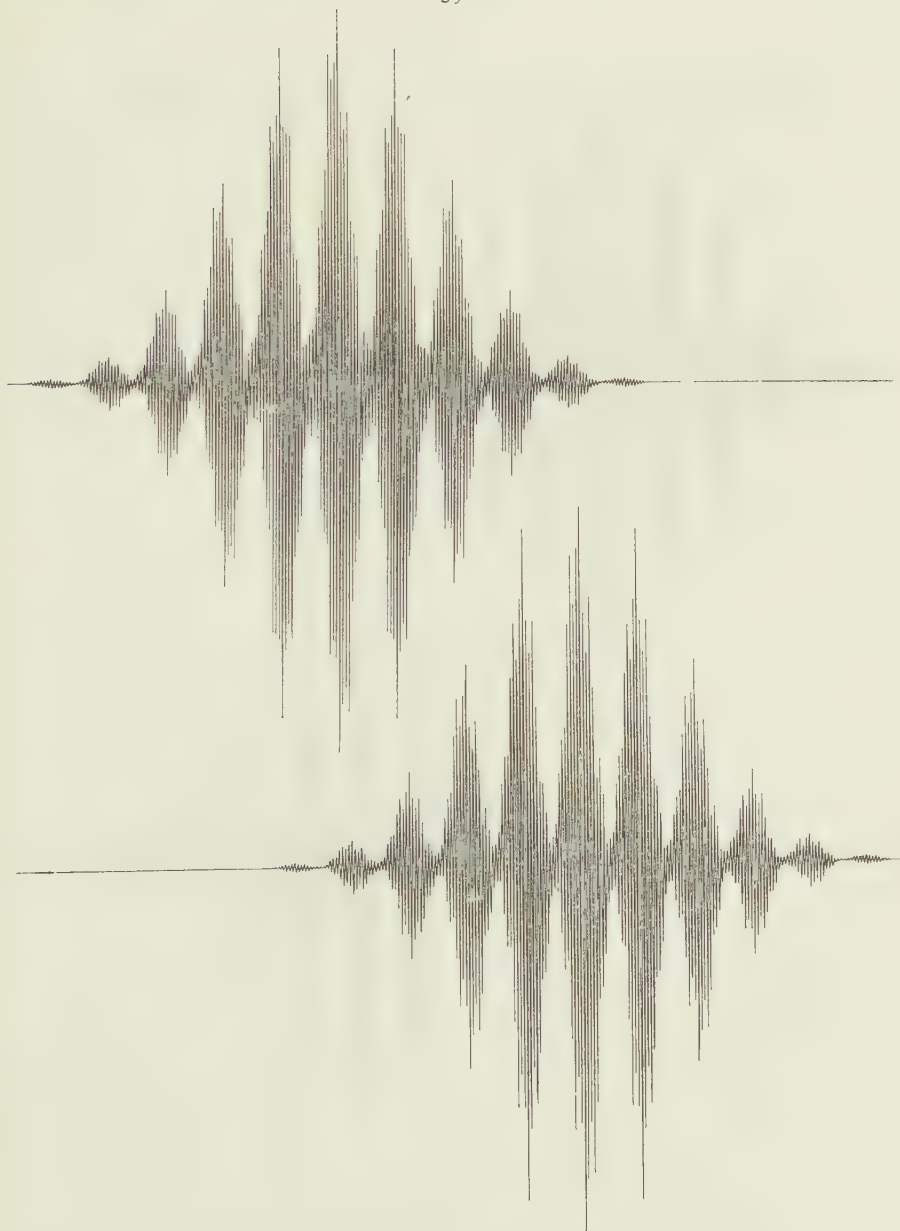


Abb. 9 Reproduzierte Computersimulation des nicht identifizierten Radikal-
kations mit 12, 6 und 4 äquivalenten Protonen (unten, 455 Linien)
und eines Systems mit 12, 6 und 2 Protonen (637 Linien).

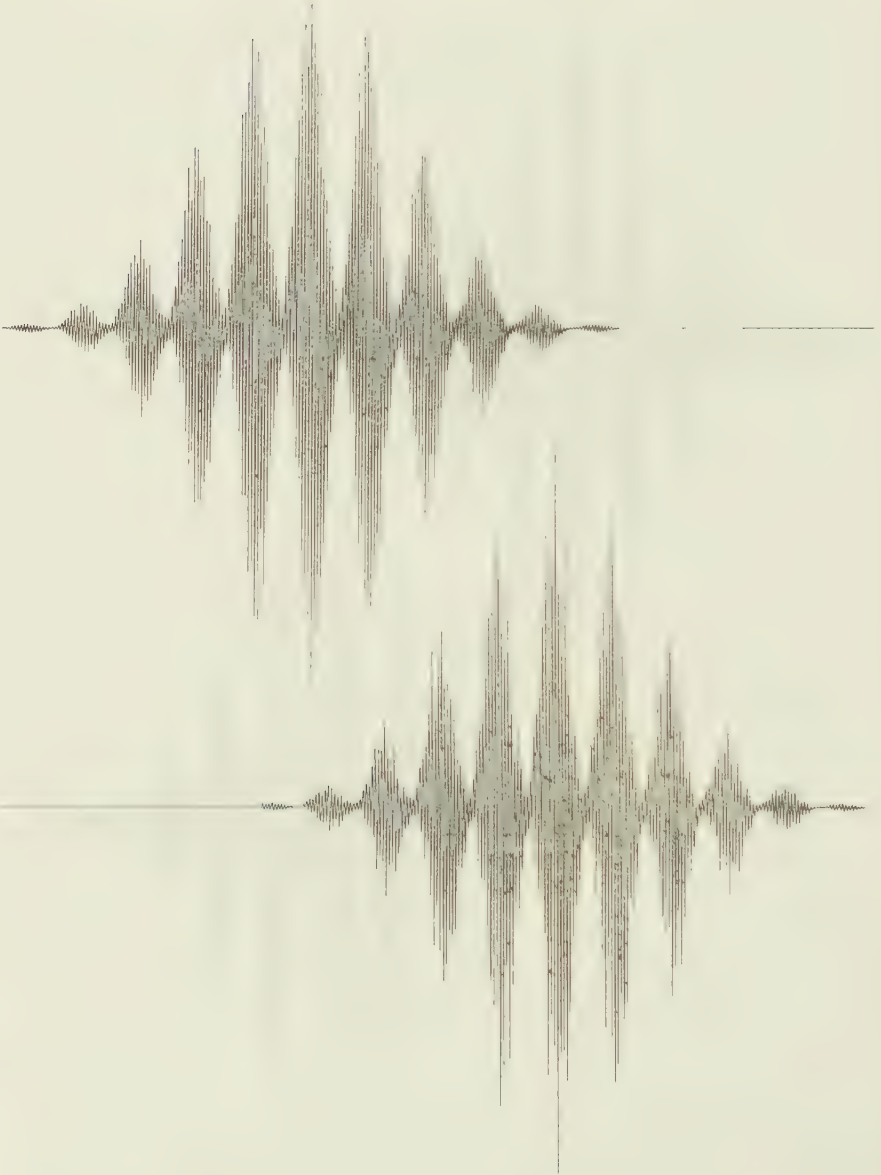
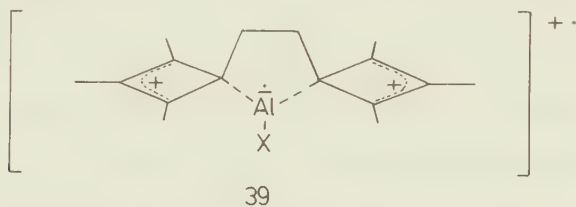


Abb.10 Eine weitere Computersimulation mit 12, 6 und 4 equivalent koppelnden Protonen (unten), verglichen mit einem System von 12, 6 und 6 Protonen (wiederum 637 Linien); Daten siehe Text.

eine 1,2-H-Verschiebung zur Ringmitte unter Ausbildung eines Allylkations, Dimerisierung und anschließende Reduktion zu 38 wäre denkbar, setzt aber voraus, daß die Kopplungskonstante der beiden Methinwasserstoffatome verschwindend gering ausfallen müßte, was, wie Modellrechnungen zeigen, sehr unwahrscheinlich ist.

Nur Aluminium selbst könnte noch bei der Suche nach einer geeigneten Struktur eine Rolle spielen. Ein Vorschlag wäre der bis- η^1 -verbrückte Komplex 39. Daß von scheinbar einfachen aluminiumorganischen Radikalen kom-



plizierte ESR-Spektren erhalten werden können, ist auch in anderen Fällen bekannt¹¹³.

3.2. π - oder σ -Aromatizität

Radikalkation 26 sowie alle anderen alkylsubstituierten Cyclobutadienradikalkationen bevorzugen das planare Vierringgerüst. Open-shell-MNDO Rechnungen für 26 begünstigen die planare gegenüber der tetraedrischen Struktur um 272 kJ/mol¹¹⁴. Eine Barriere tritt nicht auf. Es lassen sich aber verschiedene He(1 α)-PE Spektren von Tetra-tert-butylcyclobutadien ($I_1 = 6.35$ eV) und Tetra-tert-butyltetrahedran ($I_1(a) = 7.5$ eV; $I_1(b) = 8.2$ eV) beobachten¹¹⁵, und die elektrochemische Oxidation der zuletzt genannten Verbindung erzeugt das tetraedrische Radikalkation 35, das sofort und

irreversibel zu 34 isomerisiert¹¹⁶.

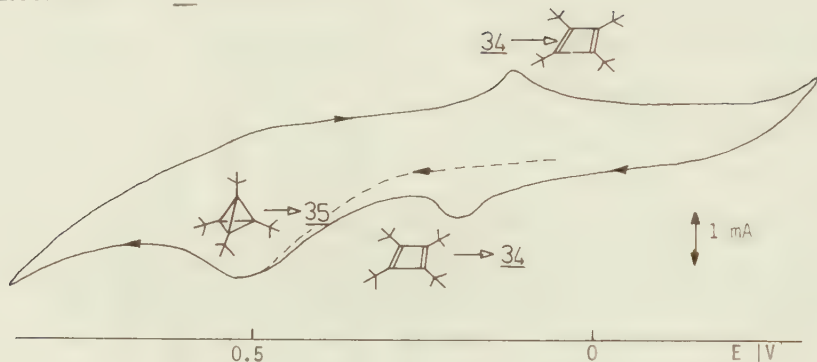


Abb.11 Cyclisches Voltammogramm von Tetra-tert-butyltetrahedran
(0.005 mol in CH_3CN /0.1 mol $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$; Lit.116).

Einen weiteren Beweis für die Planarität von 26 lieferte die Bestimmung der ^{13}C -Satelliten im ESR Spektrum des verwandten Tetraethylcyclobutadienradikalkations bei -40°C ($a^{13}\text{C} = 0.5, 0.44$ und 0.33 mT)¹¹⁷. Die sehr kleinen Werte der Hyperfeinaufspaltung (hfs) korrelieren mit einer niedrigen Elektronendichte des ungepaarten Elektrons an den Kohlenstoffatomen, was nur durch eine Besetzung des π -Ringsystems durch dieses verifiziert werden kann. Auch die Existenz von Cyclobutadienradikalkationen mit syn- bzw. antiständigen Alkylsubstituenten ist ein hinreichender Beweis für die Planarität^{110,118}.

Dagegen sind die von Schwarz angeführten Argumente gegen die Bildung des Tetraphenyltetrahedranradikalkations in der Gasphase nicht schlüssig, da ein eindeutiger Beweis für die nach der CO-Fragmentierung vorausgesetzte Cyclisierung seiner Vorstufe durch die gewählte Isotopenmarkierung nicht erbracht werden konnte¹¹⁹.

3.3. ESR-Studien im supersauren Medium

syn-12 wurde unter Standardbedingungen ³⁸ bei -80°C mit SbF₅ zu 20 umgesetzt. Unmittelbar nach der Generierung zeigte die schwach rötlich gefärbte SO₂ClF-Lösung kein ESR-Signal. Durch langsames Erwärmen wurden in mehreren Versuchen typische - jedoch nicht immer reproduzierbare - ESR Spektren erhalten, die 21 stark verbreiterte Linien aufwiesen ($a_1(6N) = 0.783$ mT, $a_2(2N) = 0.228$ mT, $g = 2.00274$; N entweder ¹H oder ¹⁹F). Linienverbreiterungen bis zu 0,2 mT verhinderten sinnvolle Computersimulationen (Abb. 12 und 13). Vermutlich stehen mehrere Verbindungen miteinander im Gleichgewicht, aber auch zusätzliche Fluorkopplungen können die Analyse erschweren.

Die erhaltenen Spektren sind auch grundsätzlich verschieden von denen der "dimerisierten" Radikalkationen 36 bis 39. Die größte gefundene Kopplungskonstante ist kleiner als die für 26 angegebene. Das Grundmuster der beobachteten Kopplungen stimmt am besten mit dem Intensitätsmuster sechs äquivalent koppelnder Protonen überein.

exp.	2	11	33	44	33	...
6 x I = 1/2	4	13	33	44	33	...
12 x I = 1/2	10	24	38	44	38	...

Dieses Septett spaltet wiederum in Triplets unterschiedlicher Verbreiterung auf. Schema 4 zeigt eine vereinfachte Darstellung möglicher Prozesse in supersaurem Medium, ohne Ringöffnungen zu berücksichtigen. Dimerisierungen, Rekombinationen mit anorganischen Radikalen, Lösungsmittelangriff, Polymerisation oder Ausbildung antimonorganischer Verbindungen verringern ständig die Radikalkonzentration.

Kompliziert wird das Verständnis für dieses System durch die Aufnahme

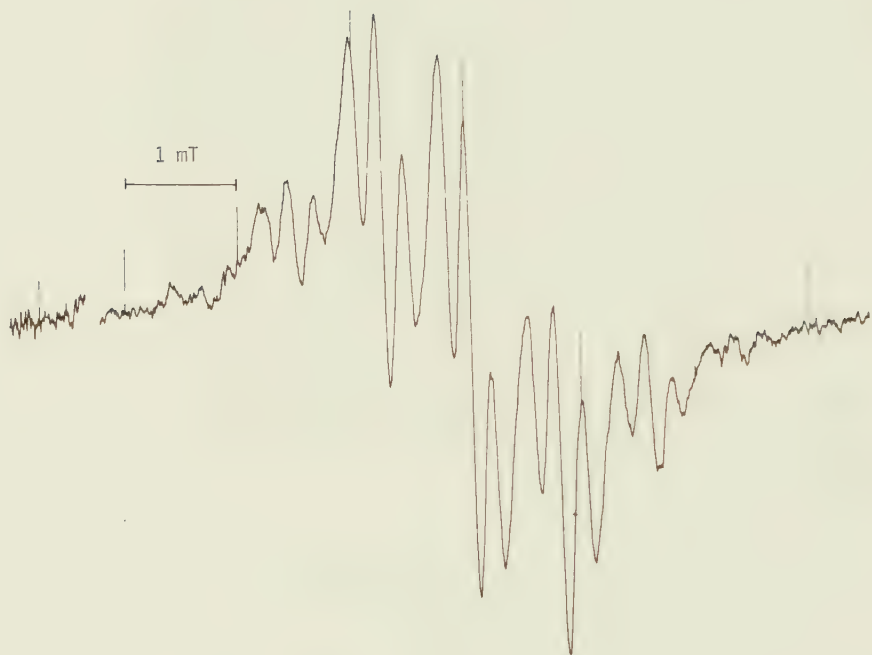


Abb.12 ESR-Spektrum einer von -80°C auf -15°C erwärmten Lösung des
Dikations 20 in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ unter Argonatmosphäre; g -Wert =
2.00274; Bruker ER-420 ESR Spektrometer.

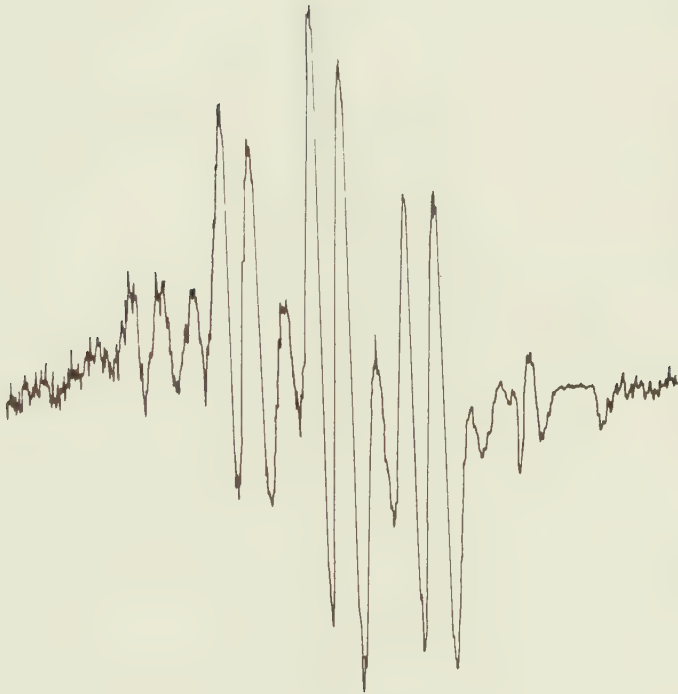


Abb.13 ESR-Spektrum des gleichen Systems wie in Abb.12 bei -80°C unter Stickstoffatmosphäre; JEOL-JES-PE-3X ESR Spektrometer. Normalerweise wurden bei dieser Temperatur nur ESR Signale mit sehr geringer Intensität erhalten (s.Abb.19). Die Größe der Signalamplituden kann abhängig von der Generierung jedoch von Fall zu Fall variieren.



Abb. 14 Nicht reproduzierbares ESR Spektrum nach Erwärmen der Lösung von -80°C auf -10°C unter ständiger Zunahme der Signalintensität während der Temperaturerhöhung. Aufnahmebedingungen analog Abb. 13.

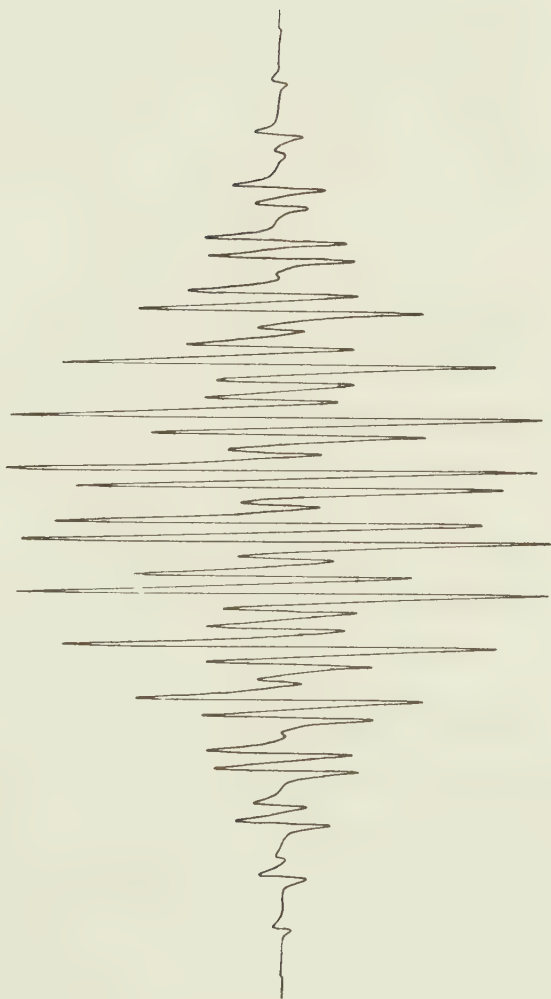
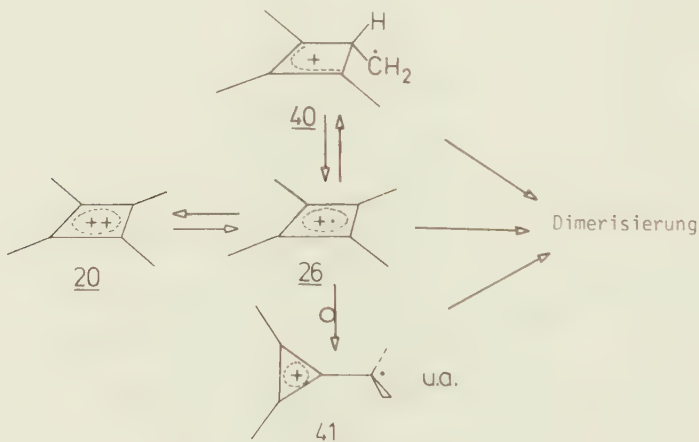


Abb. 15 Computersimulation des in Abb. 14 dargestellten nicht reproduzierbaren Spektrums. Daten siehe Text.

eines auch nach vielfacher Wiederholung nicht reproduzierbaren ESR Spektrums, das in Abb.14 dargestellt ist. Der gemessene g -Wert beträgt 2.0031, die Computersimulation (Abb.15) wurde mit den Kopplungskonstanten $a_1(3N)=1.79$ mT, $a_2(2N)=1.54$ mT, $a_3(9N)=0.77$ mT (N entweder ^1H oder ^{19}F) und $\Delta B_{pp}=0.11$ mT ausgeführt, was ein ΔB_{ges} von ~ 13 mT ergibt. Grundsätzlich



Schema 4

ist eine Interpretation mittels ^1H - und ^{19}F -Kopplungen durch Entkopplungsexperimente oder durch Deuterierung möglich. A priori ist dies nicht machbar, da beide Kernsorten den Kernspin $I = 1/2$ besitzen (Tab.6). Die Signalintensitäten hängen jeweils von der Größe des g_N -Faktors und der natürlichen Häufigkeit der Kerne ab¹²⁰. Für neun equivalent koppelnde Kerne gibt es jedoch kaum eine vernünftige Erklärung. Eine tetraedrische Anordnung scheidet nach dem bisher gesagten aus, selbst wenn man eine Jahn-Teller-Verzerrung und starke Komplexbildungseffekte für möglich hält. Alternativen sind ein durch Umlagerung und Fragmentierung entstandenes Trimethylcyclopropenyliumkation und zusätzliche Fluorkopplungen oder eine gänzlich anor-

Kernsorte	natürliche Häufigkeit in %	Kernspin I [$\hbar$]	g_N -Faktor [-]
^1H	99.98	1/2	5.5854
^2H	0.01	1	0.8574
^{13}C	1.11	1/2	1.4043
^{19}F	100.0	1/2	5.2546
^{27}Al	100.0	5/2	1.4554
^{35}Cl	75.4	3/2	0.5473
^{37}Cl	26.4	3/2	0.4555
^{79}Br	50.57	3/2	1.3993
^{81}Br	49.43	3/2	1.5084
^{121}Sb	57.25	5/2	1.3367
^{123}Sb	42.75	7/2	0.7238

Tab.6 Physikalische Daten ausgewählter, im Text erwähnter Kernsorten
(Lit.121).

ganische Verbindung. Alle Möglichkeiten werden im einzelnen noch diskutiert. Wegen der Nichtreproduzierbarkeit des Spektrums wurde auf den Versuch, eine perdeuterierte Ausgangsverbindung einzusetzen, verzichtet. Die Auflösung der übrigen Spektren ist zu gering, um diesen Vorteil der Differenzierung zwischen ^1H - und ^{19}F -Kopplungen optimal zu nutzen.

Ein Gleichgewicht zwischen 20, 26 und 40 könnte eine Möglichkeit zur Erklärung der in Abb.12 und 13 wiedergegebenen Spektren darstellen. Schneller Elektronenaustausch zwischen 20 und 26 würde zur Verkürzung der Lebensdauer der Spinzustände und damit zur Unschärfe der Hyperfeinlinien beitragen, was für Radikalanion-Dianion-Systeme bereits bekannt ist¹²⁰. Auch die Wechselwirkung mit Gegenionen, intramolekulare zeitabhängige Prozesse wie Wanderung einer Gruppe oder Konformationsänderungen können Linienverbreiterungen bewirken.

3.4. Tripletgrundzustand und thermisch erreichbarer Tripletzustand

Obwohl die Wahrscheinlichkeit für das beschriebene System gering ist, könnte man die Existenz eines Tetrahedrandikations im Tripletgrundzustand - dies wurde für Cyclobutadien bereits diskutiert²¹ - oder des thermisch erreichbaren Tripletzustands des Cyclobutadiendikations für möglich halten. Die Energieniveaus der höchsten besetzten Molekülorbitale des Tetrahedrans sind bekannt (Abb.16)^{115,122}. Die Entnahme eines Elektrons aus ei-

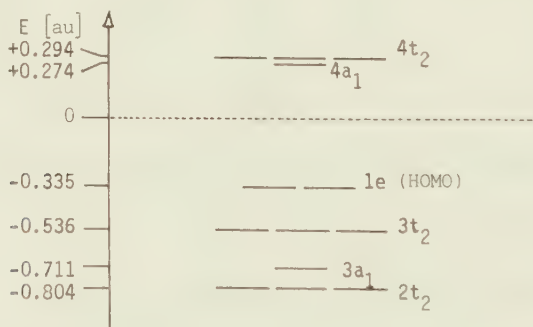
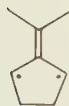


Abb.16 Quantitatives Orbitaldiagramm ausgewählter auf 4-31G Basis berechneter Orbitalenergien des Tetrahedrans (nach J.M.Schulman, Lit.122; 1 au $\hat{=}$ 2625.4 kJ/mol).

nem der 1e-Orbitale führt zu einem Jahn-Teller verzerrten Radikalkation, werden zwei Elektronen aus jeweils einem der entarteten Orbitale entfernt, läge der Tripletgrundzustand vor. Dikationische Triplet-Biradikale sind meines Wissens bislang unbekannt.

Dagegen wurden mehrere Neutramoleküle und Radikalkationen sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht^{123,124}. So zeigt 42 ($D = 0.025 \text{ cm}^{-1}$) in Matrix bei 77 K vier Absorptionen, die den $\Delta m = 1$ Übergängen zugeordnet

4243

werden, und ein schwaches Signal, das dem $\Delta m = 2$ Übergang entspricht¹²⁵. Die Messung der hfs-Konstante von 0.89 mT - ein Septett - wurde am Einkristall durchgeführt. 43 ($D = 0.0256 \text{ cm}^{-1}$) zeigt ein zu 42 analoges Verhalten¹²⁶. Spirotetraradikale werden gegenwärtig intensiv studiert¹²⁷.



Das Cyclopentadienylkation ($D = 0.1868 \text{ cm}^{-1}$) ist ein antiaromatisches 4π -Elektronensystem und liegt, ebenso wie das Pentachlorderivat ($D = 0.1495 \text{ cm}^{-1}$), im Tripletgrundzustand vor^{128,129}. Dagegen liegt der Tripletzustand des Pentaphenylderivats ($D = 0.1050 \text{ cm}^{-1}$) etwa 4 kJ/mol höher als der Singulettgrundzustand¹³⁰.

Das Cyclopentadienylradikal¹³¹ ist ebenso wie Triplet-Cyclopentadienyliden ($D = 0.4089 \text{ cm}^{-1}$)¹³² bekannt. Auf Grund der großen Spin-Spin-Wechselwirkung im Biradikal wurde auf die Besetzung eines p_z - und eines sp^2 -Orbitals durch je eines der beiden ungepaarten Elektronen geschlossen, wobei nicht 4/5, sondern nur etwa 3/5 der Elektronendichte des π -p Elektrons im verbleibenden Teil des π -Systems verteilt ist.

In Abb.17 ist der allgemeinste Fall eines Tripletzustandes dargestellt. Je nach Wahl der Achsen können die Parameter D und E vertauscht sein. Jedes Energieniveau ist bei nichtangelegtem Magnetfeld (zero field) einer Hauptachse des Moleküls zuzuordnen. Ist z.B. die z-Achse parallel zu $\vec{B}$

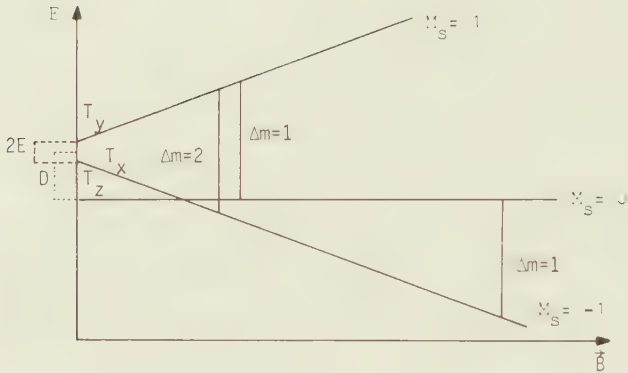


Abb.17 Aufspaltung der Energieniveaus eines Moleküls im Tripletzustand mit drei unterschiedlichen Hauptachsen als Funktion der externen magnetischen Induktion $\vec{B}$. Die z-Achse ist parallel zu $\vec{B}$ angeordnet, $\vec{B} \parallel z$ (Lit.133, 134).

ausgerichtet, ändert sich dieses Energieniveau bei steigender Feldstärke nicht. D ist dann der Unterschied zwischen dem z-Niveau und dem Mittel der beiden anderen, $2E$ die Differenz des x- und y-Energieniveaus. Der thermisch erreichbare Tripletzustand ((3) in Abb.18) bedingt ein gegenüber Mono- und Biradikalen sowie dem Tripletgrundzustand verschiedenes Temperaturverhalten. Erst bei höheren Temperaturen werden die Triplet-Energieniveaus stärker besetzt, und erst wenn eine Gleichbesetzung von Singulett- und Tripletzustand erreicht worden ist, fällt die Intensität des ESR Signals als Funktion von $1/T$ wieder ab.

Bei einer Auftragung der Signalintensität gegen $1/kT$ erhält man für Mono- und Biradikale sowie den Tripletgrundzustand Geraden, während man für den thermisch angeregten Tripletzustand eine Kurve mit Maximum erwartet¹³⁵.

Die Temperaturabhängigkeit der im Supersauren beobachteten Radikalkat-

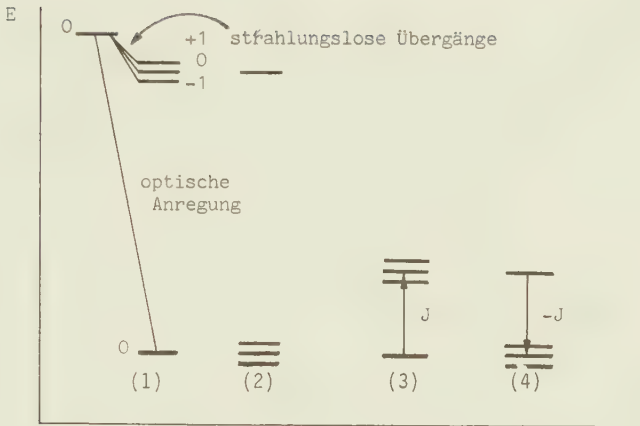


Abb.18 Termschemata möglicher Triplettzustände: (1) optisch angeregter Triplettzustand (z.B. Naphthalin); (2) Triplettgrundzustand bei thermisch nicht erreichbarem Singulettzustand (z.B. O_2); (3) thermisch erreichbarer Triplettzustand (JkT); (4) Triplettgrundzustand bei thermisch erreichbarem Singulettzustand (Lit.135).

ionen, die aus 20 generiert wurden, wurde untersucht (Abb.19). Voraussetzung dafür ist eine bekannte und im ganzen Temperaturbereich konstante Radikalkonzentration. Konzentrationen von 10^{-3} mol/l und mehr bewirken eine Verbreiterung der Signale durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen und den Pake-Tuttle Effekt^{120,136}.

Die Radikalkonzentration ist im diskutierten Fall jedoch temperaturabhängig. Oberhalb von -30°C führen die erwähnten Folgereaktionen zu einer schnellen Abnahme, bei ca. -65°C bedingt offenbar die Reoxidation zu Dikationen das völlige Verschwinden des ESR Signals.

Es ist daher nicht möglich, im zugänglichen Temperaturintervall durch Auftragen der Signalintensitäten gegen $1/kT$ eine für einen der möglichen

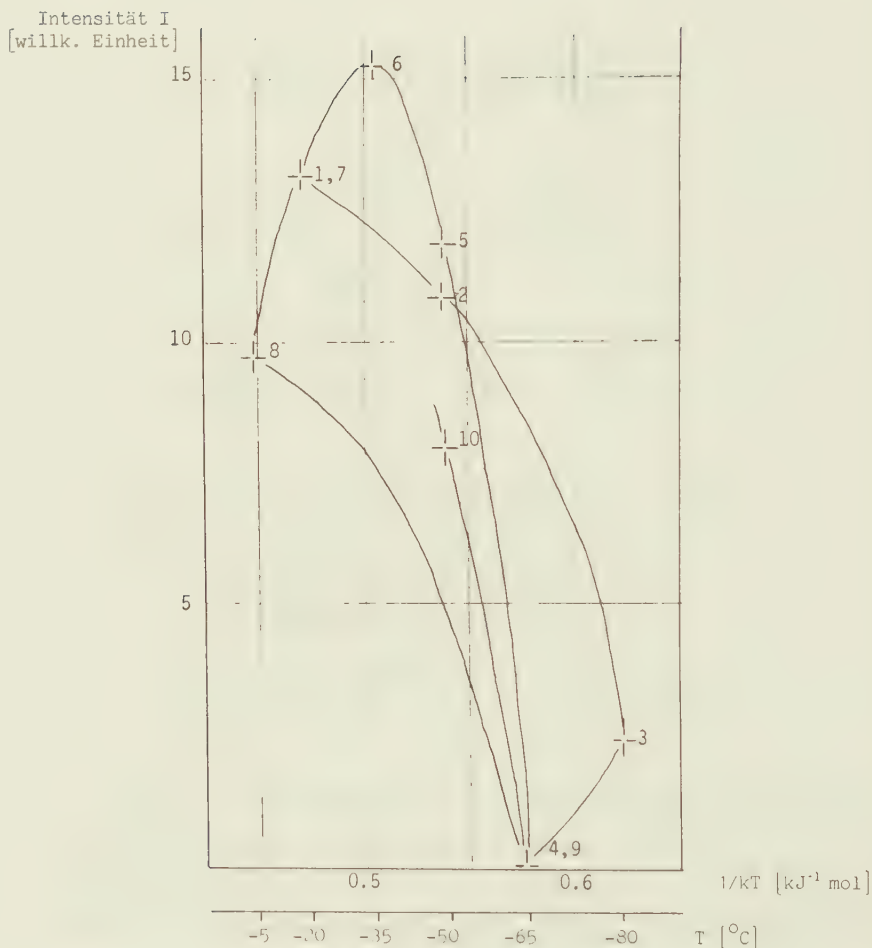


Abb.19 Temperaturabhängigkeit der ESR Signalintensitäten
der im supersauren Medium aus Dikation 20 generierten
Radikalkationen (Daten siehe Anhang).

Zustände typische Kurve zu erhalten. Trotzdem kann jede Form eines Triplett-
zustandes auf Grund der völlig anders gearteten Spektren¹²⁴ und der Spek-

trennbare ausgeschlossen werden, die für die gemessenen Spektren ca. 10 bis 13 mT beträgt, bei Triplettbiradikalen aber zwischen 60 und mehreren 100 mT ausmachen kann.

3.5. ^{19}F -Kopplungen in anorganischen und organischen Molekülen

Da ^1H - und ^{19}F -Kopplungen nicht ohne weiteres zu unterscheiden sind, muß, unter Berücksichtigung anorganischer Radikale, eine knappe Übersicht über hfs-Kopplungskonstanten und die Art der zu erwartenden Kopplungen gegeben werden. In Tabelle 7 sind einige Beispiele organischer fluorsubstituierter Radikale angeführt.

Wegen der großen Kopplungskonstanten lassen sich typische second-order Effekte beobachten, die zu sehr viel komplizierteren ESR Spektren Anlaß geben¹³⁷. Für Kerne mit dem Kernspin $I = 1/2$ (^1H , ^{19}F , ^{13}C) lassen sich nach dem im Anhang (Abschn. 9.4.) angegebenen Verfahren die Kopplungskonstanten der einfacheren Spektren erster Ordnung ermitteln.

Mit zunehmender Fluorsubstitution in α -Position zum Radikalzentrum nehmen die ^{19}F -hfs-Kopplungskonstanten zu. Während bei der Größe der Fluorkopplungen starke Differenzen auftreten können, differieren die Protonenkopplungen nur geringfügig. Die ^{13}C -hfs-Kopplungskonstanten sind geeignet, Hinweise auf die Bindungshybridisierung der Atome und damit auf die Struktur organischer Radikale zu geben¹³⁸.

Es sind weder Studien über höherkoordinierte Antimonfluoridradikale - $\text{SbF}_4^\cdot$, $\text{SbF}_6^\cdot$ - noch über entsprechende Radikationen - SbF_5^+ , SbF_5^- - bekannt¹³⁸, hingegen wurden $\text{PF}_5^\cdot$ und $\text{AsF}_5^\cdot$ sowie $\text{AsF}_4^\cdot$ in Matrix erzeugt. Die hfs-Kopplungskonstanten der Zentralatome können bis zu 200 mT betragen,

Radikal	^{19}F a_{F}	^{19}F b_{F}	^1H a_{H}	^1H a_{H}	^{13}C a_{C}	g -Wert	Literatur
CF_3	14,74				27,16	2.0031	139, 140, 141
CHF_2	8,42		2,22		14,86	2.0041	139, 141
CH_2F	6,43		2,11		5,46	2.0045	139, 141
CH_3			1,36		3,35	2.0026	139, 141
CF_3CF_2	8,77	1,14				2.0039	140, 141
CF_3CH_2		2,92	2,38			2.0023	141
CHF_2CH_2		4,95	2,34	1,23		2.0024	141
CH_3CF_2	9,40			1,49		2.0038	141
CH_2FCH_2		4,76	2,22	1,74		2.0025	141
CH_3CHF	5,92		1,73	2,45		2.0036	141
CH_3CH_2			2,24	2,70		2.0026	141, 142

Tab.7 ^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -hfs-Kopplungskonstanten [mT] sowie g -Werte ausgewählter fluorsubstituierter Methyl- und Ethylradikale und der Stammmverbindungen. Auftretende second-order Effekte sowie die jeweiligen Vorzeichen der Kopplungskonstanten sind in der Literatur angegeben.

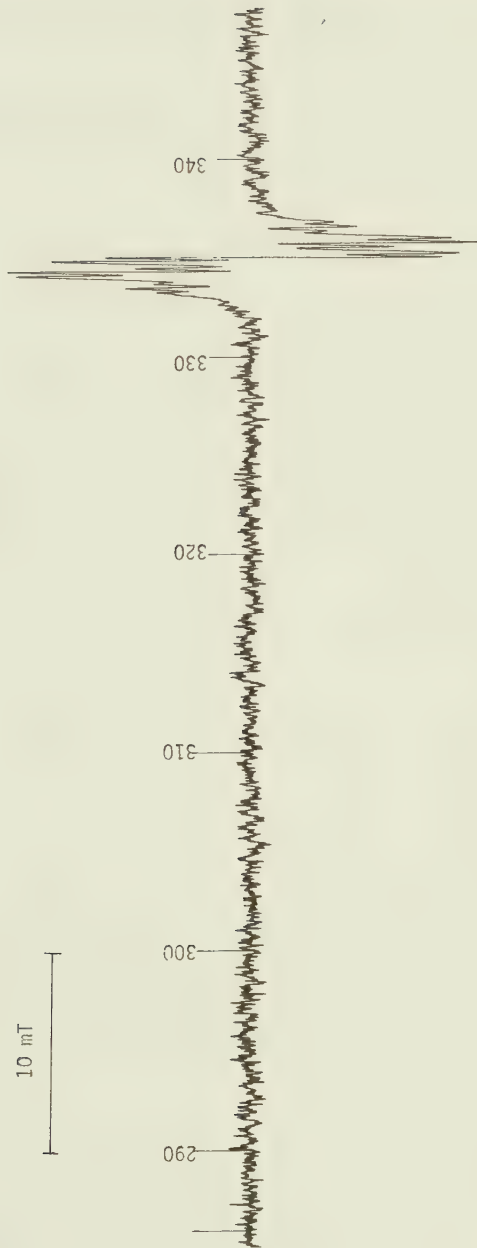


Abb.20 Ausschnitt aus einem über einen Gesamtbereich von 100 mT aufgenommenen ESR Spektrum des in Abb.12 gezeigten Systems. Temperatur -12°C ; Bruker ER-420 ESR Spektrometer; weitere experimentelle Details sind im Anhang (Abschn. 9.4.) angegeben.

die der Fluoratome 10 bis 20 mT. Wiederum treten Effekte zweiter Ordnung auf, Kerne mit Quadrupolmomenten zeigen keine hfs-Kopplungen, und in Verbindungen wie $\text{SF}_5^\cdot$ oder $\text{PF}_5^\cdot$ werden Aufspaltungen beobachtet, die lediglich



von vier Fluoratomen hervorgerufen werden, da die zum lone-pair Orbital apikale Anordnung dazu führt, daß die Hyperfeinwechselwirkung des Fluoratoms in dieser Position gegen Null geht.

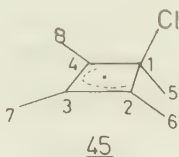
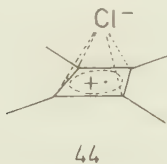
Abb.20 zeigt nochmals das in dieser Arbeit untersuchte System, aufgenommen über einen Bereich von 100 mT (8-10.8 GHz). Vergleicht man die beobachtete Spektrenbreite des aus 20 generierten Systems von Radikalkationen von ca. 6 mT z.B. mit der für $\text{SF}_5^\cdot$ erhaltenen von 55 mT, so lassen sich auch Radikale anorganischen Ursprungs ausschließen. Analog läßt sich auf Grund der Größenordnung der Fluorkopplungen argumentieren. So sollten nur zum Radikalzentrum β -ständige Fluoratome in organischen Molekülen Kopplungen von 1.8 mT oder geringer verursachen. Über Fluorkopplungen in Ionenpaaren sind keine Daten verfügbar^{143,144}.

syn-12 war das einzige Dihalogenid, das nach Umsetzung mit Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid ESR Signale verursachte. Alle Versuche, auch von den im folgenden beschriebenen Dihalogeniden ESR Spektren zu erhalten, scheiterten. Grund dafür sind die strukturell verschiedenen Folgeprodukte, aus denen, wenn überhaupt, nur sehr kurzlebige Radikale entstehen dürften.

3.6. MINDO/3 Rechnungen zu Abschnitt 3

Während MNDO bevorzugt für closed-shell Systeme angewandt wird, eignet sich MINDO/3, ebenfalls eine semiempirische Rechenmethode, besser für open-shell Systeme, also Radikale oder Radikalanionen^{99,145}. Für diese Arbeit wurden die von Bischof geschriebene UHF-MINDO/3 Version von 1975¹⁴⁶ oder die MINDO/3 Routine des MNDO Programms von Stewart⁹⁷ verwendet.

Zunächst sollte geklärt werden, ob das SbFCl^- -Anion in der Lage ist, über das Chlorid mit 26 einen symmetrischen Ionenpaarkomplex zu bilden. Als Modell wurde 44 gewählt, das auch als ein mit Cyclobutadien π -komplexiertes Chlorradikal gesehen werden kann¹⁴⁷, in dem das Chloratom η^4 -gebunden vorliegen sollte. Für 44 wird jedoch kein Potentialminimum gefunden.



Vielmehr bewegt sich das Chloratom unter Ausbildung einer kovalenten Bindung über eine der Ecken des Vierrings hinaus und führt zu 45, das eine Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0 = 54.2 \text{ kJ/mol}$ (13.0 kcal/mol) besitzt. Die hfs-Kopplungskonstanten von 45 wurden durch Multiplikation der gemittelten Werte der Spindichten ζ_{AA}^{148} mit dem Faktor 50.6 ermittelt. Sie betragen $a^H = 0.8 \text{ mT}$ (CH_3 ; C-6, C-8), $a^H = 0.4 \text{ mT}$ (CH_3 ; C-7) und $a^H = 0.1 \text{ mT}$ (CH_3 ; C-5). Genauere Werte anzugeben, ist wenig sinnvoll, wie ein Vergleich von berechnetem $a^H = 0.475 \text{ mT}$ für 26 ($\Delta H_f^0 = 818 \text{ kJ/mol}$ (195.6 kcal/mol)) mit dem experimentellen Wert von 0.875 mT zeigt¹⁰⁹. Im allgemeinen sind die Abweichungen der Absolutwerte der mit MINDO/3 berechneten hfs-Kopplungskonstanten beträchtlich und zur Analyse experimenteller Spektren bislang nur bedingt zu verwenden.

Tatsächlich wird nach dem Programm von Bischof für 26 eine hohe Spindichte nur in einem der beiden Paare gegenüber liegender Methylgruppen erhalten, was durch die dort verwendete Beschreibung von open-shell Systemen mit der "half-electron" Methode bedingt ist¹⁴⁹. Die MINDO/3 Version von Stewart gibt dagegen die "reale" Ladungsdichteverteilung sehr gut wieder, enthält aber kein Programm zur Analyse der Spindichten. Beides sind jedoch prinzipiell verschiedene Größen. Die hier interessierenden isotropen Kopplungskonstanten sind lineare Funktionen der ungepaarten Spindichte ψ^2 in den betreffenden s-Orbitalen der Kerne, wobei Effekte, die durch den Fermi-Kontakt Term¹⁵⁰ und die σ - π -Spinpolarisation^{151,152} beschrieben werden, zu berücksichtigen sind.

46

Für das Ringproton von 46 läßt sich eine Kopplungskonstante von etwa 2 mT abschätzen. Daraus kann man schließen, daß auch in 38 die Kopplung der Ringprotonen festzustellen wäre, was gegen diesen Strukturvorschlag spricht.

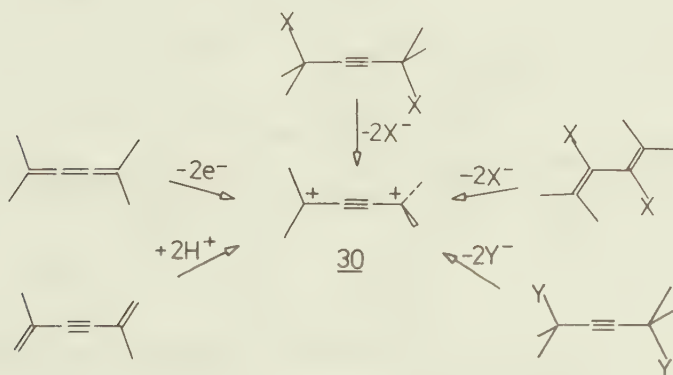
Rechnungen für JT-verzernte tetraedrische Radikalkationen lieferten bei Vorgabe von C_{2v} -Symmetrie für den C_4 -Grundkörper günstigere Energien als bei einer Optimierung mit festgelegter C_{3v} -Symmetrie, was vermutlich ein Artefakt der Rechenmethode darstellt. Die Absolutwerte der Bildungsenthalpien lagen aber in beiden Fällen wesentlich höher als die von 26.

4. Potentielle Vorläufer zur Darstellung des Tetramethylbutatriendikations

4.1. Überblick und Syntheseplanung

Neben dem Cyclobutadiendikation 1 sind auch zwei seiner möglichen Isomeren, das Butatriendikation 5 und das Methylencyclopropendikation 4 von theoretischem Interesse⁴⁶ (s. Abschn. 1.3.).

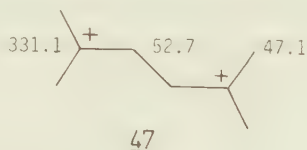
Zu einem Zeitpunkt, an dem die vorliegende Arbeit fast abgeschlossen war, gelang es zwei Arbeitskreisen gleichzeitig, Methylencyclopropen zu synthetisieren¹⁵³, nachdem kurz zuvor auch ein Derivat dargestellt werden konnte¹⁵⁴. Auf Grund der hohen Reaktivität und damit schlechten Zugänglichkeit dieser Systeme, die nur bei tiefer Temperatur in Lösung oder Matrix studiert werden können, und der Tatsache, daß keine geeigneten Dihalogenderivate bekannt sind, richtete sich unser Interesse auf das 5 entsprechende Dikation 30 (Abschn. 2.5.). 5 selbst ließe sich ebensowenig wie 1 in Super-säuren beobachten.



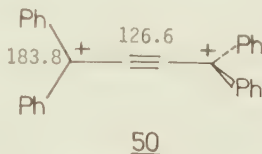
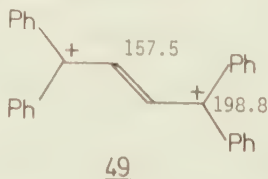
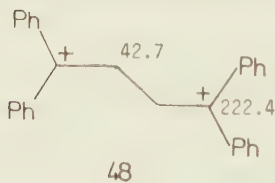
X = Halogen, Y = Hydroxy, Methoxy

Schema 5

In Schema 5 sind die Standardgenerierungsmöglichkeiten zusammengefaßt. Alle Umsetzungen sollten wieder mit Antimonpentafluorid oder magischer Säure in Sulfurylchloridfluorid, das mit Sulfuryldifluorid verdünnt werden konnte, unter Schutzgas bei tiefer Temperatur durchgeführt werden. Der einzige bisher unternommene Versuch, 30 in Supersäure zu generieren, mißlang¹⁵⁵. Olah und seinen Mitarbeitern war es auch nicht gelungen, einzelne Komponenten der erhaltenen Substanzgemische zu identifizieren. Sie postulierten, daß in aliphatischen Verbindungen kationische Zentren durch mindestens zwei Kohlenstoffatome getrennt sein müssen, da sonst Fragmentierung oder

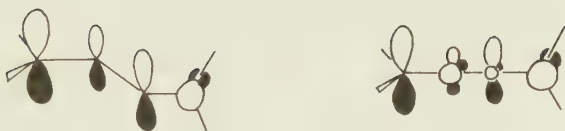


Abspaltung von Protonen eintritt. Das kleinste bekannte Molekül dieser Art ist 47, dessen ¹³C-chemische Verschiebungen bestätigen, daß zwei isolierte kationische Kohlenstoffatome in einem Molekül vorliegen. Erlaubt man dagegen die Substitution mit vier Phenylgruppen an Stelle der Methylgruppen, wird wegen der außerordentlichen Resonanzstabilisierung sowohl eine Ethylen- als auch eine Ethinverbrückung toleriert.



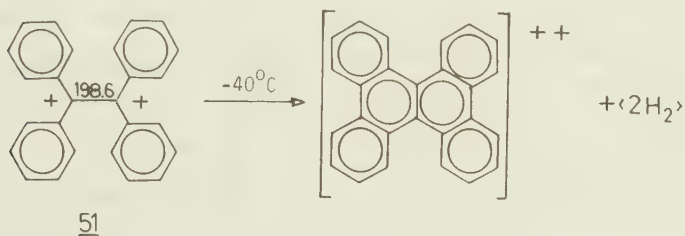
Ph = Phenyl

Entsprechend beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der tertiären Kohlenstoffatome in 48 um ~ 110 ppm gegenüber 47 und um zusätzlich etwa 20 ppm für jede eingefügte π -p-Verbrückung. Eine qualitative MO-Darstellung veran-



schaulich, daß im Fall von 49 und 50 eine orthogonale Anordnung der π -p-Orbitale des C_4 -Gerüsts der Abstoßung der beiden positiven Ladungen entgegenwirken kann. Falls dies verifiziert ist, sind jedoch die Drehungsbarrieren zumindest für 49 gering (<36 kJ/mol), da man sonst wegen der veränderten Geometrie eine Verdopplung der ^{13}C -NMR Signale erwarten würde.

Bemerkenswert ist auch, daß die Stabilisierung durch Phenylsubstituenten selbst direkt benachbarte Kohlenstoffatome mit formal je einer positiven Ladung zuläßt. Die ortho-Kohlenstoffatome der Phenylringe in 51 zeigen unterschiedliche ^{13}C -chemische Verschiebungen, und eine erhöhte Ladungsdichte ist in der Peripherie des Moleküls anzutreffen. 51 ist weniger stabil als 49 oder 50 und lagert sich leicht unter formaler Wasserstoffabspaltung in das Dibenzo[*g,p*]chrysendikation um^{155,156}.



4.2. Vorstufen mit sauerstoffhaltigen Abgangsgruppen

4.2.1. Protonierte Dirole

Alkohole als Vorstufen zur Generierung von Carbokationen wurden bereits mehrfach mit Erfolg verwendet^{3,157}. Auch der Einsatz von Diolen zur Darstellung von Carbodikationen ist möglich¹⁵⁸, falls geeignete sterische Voraussetzungen vorliegen³⁹. Wie bereits erwähnt, gelang es nicht, 30 aus 2,5-Dimethylhex-3-in-2,5-diol 52, einer käuflichen Verbindung, darzustellen¹⁵⁵. Wir waren nun zunächst daran interessiert, die bei dieser Umsetzung eingetretenen Reaktionen aufzuklären.

Das ¹³C-NMR Spektrum einer Mischung aus 52 und dem achtfachen Überschuß an magischer Säure (HSO₃F/SbF₅ 1:1 Volumenteile) in SO₂ClF bei -40°C zeigte sechs Signale (δ [ppm] gegen externes TMS): 281.2, C-1; 175.2, C-3; 105.3, C-2; 88.7, C-4; 47.9, C-5 und C-6; 26.0, C-7 und C-8 (54, Abb.21). Das off-resonance ¹³C-NMR Spektrum enthielt nur Singulettis im Tieffeldbereich und zwei Quartetts bei 47.9 und 26.0 ppm.

Dieses Spektrum ist nicht vereinbar mit einer dem Dikation 30 entsprechenden Zuordnung, die nur drei Signale erwarten läßt. Erhöhen der Temperatur auf -60°C führt zu einem völlig veränderten ¹³C-NMR Spektrum mit sieben Signalen ($\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}}$ [ppm]): 246.4, C-1; 203.3, C-3; 160.8, C-5; 133.5, C-4; 120.3, C-2; 40.4, C-6 und C-7; 21.0, C-8 (55, Abb.22). Das Signal bei 160.8 ppm ist stark verbreitert und erscheint als Triplett bei erlaubter Protonenkopplung, die Kohlenstoffatome bei 40.4 und 21.0 ppm werden dann in Quartetts aufgespalten.

Läßt man eine Lösung dieser Verbindung bei -60°C oder höherer Temperatur ein bis zwei Stunden stehen, tritt erneut eine Veränderung ein. Je nach Reaktionsmedium und Temperatur werden bis zu vierzehn neue, verschieden intensive Signale sichtbar. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen sind im experi-

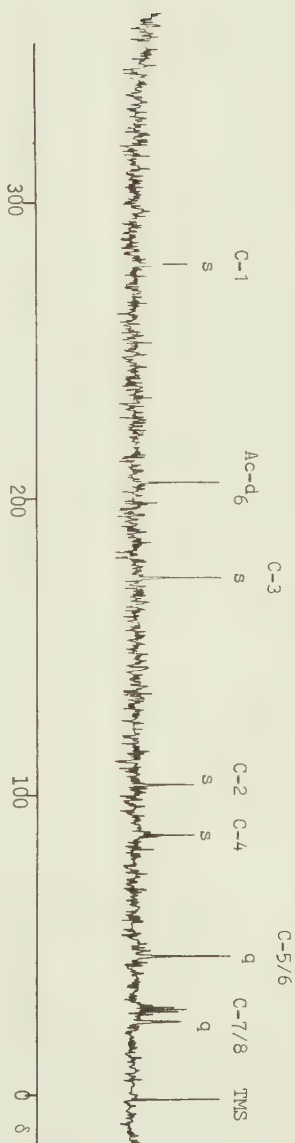


Abb. 21 Bei -90°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] von Diketon 54, das durch Umsetzung von Diol 52 mit magie acid in SO_2ClF generiert wurde. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen externes TMS angegeben (Kapillare, 1:1 Volumenteile TMS/Aceton- d_6).

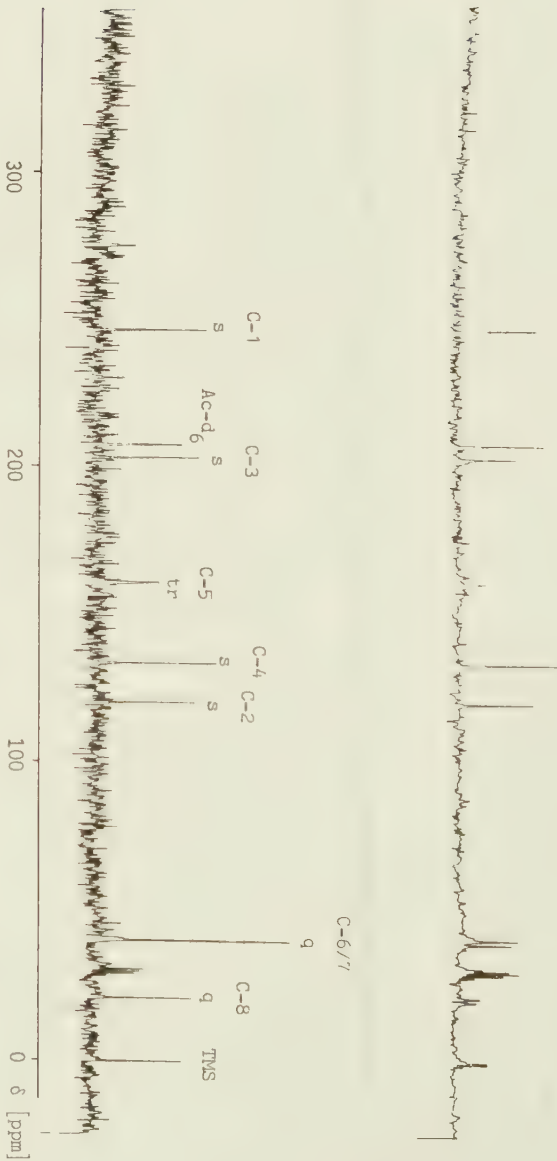
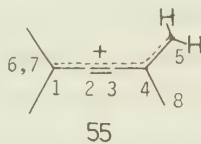
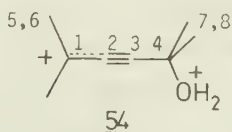


Abb.22 Bei -90°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz; 1200 scans] von dem aus 54 (Abb.21) nach Erwärmen auf -60°C entstandenen Carbokation 55 (untere Spur) und dessen off-resonance Aufnahme [5000 scans].

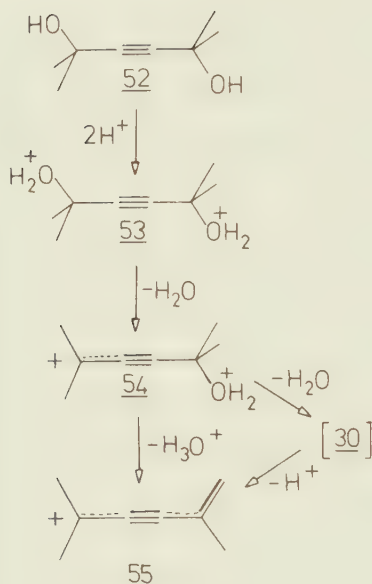
mentellen Teil dieser Arbeit angegeben. Die eingetretene Reaktion ist irreversibel und läßt sich durch erneutes Abkühlen nicht mehr beeinflussen. Geht man davon aus, daß die Veränderung durch den Angriff eines Nucleophils hervorgerufen wird, erscheint der eines Lösungsmittelmoleküls am wahrscheinlichsten.

Ein Mechanismus, der zum Einbau eines Fluoratoms führen könnte, wäre im ^{13}C -NMR Spektrum an den typischen Kopplungskonstanten zu erkennen. Während die $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ -Werte für Neutralverbindungen zwischen 160 und 260 Hz liegen ^{8,159,160}, betragen sie in den entsprechenden Carbokationen im allgemeinen 220 bis 360 Hz ^{38,161}, die $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$ -Werte liegen dagegen im Bereich von 15 bis 20 Hz. Ausnahmen gelten für mehrere Fluoratome, die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind ^{8,159}, bzw. für über mehrere Bindungen equivalent mit einem Kohlenstoffatom koppelnde Fluoratome ¹⁶².

Insbesondere die Reaktion von Methylfluorid mit Supersäuren wurde intensiv studiert ^{25,163}. Auf Grund fehlender ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen konnte die Substitution durch die schwach nucleophilen Lösungsmittelmoleküle SO_2 bzw. SO_2ClF nachgewiesen werden ¹⁶⁴. In SO_2F_2 erhält man einen beständigen $\text{CH}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ Donor-Acceptor Komplex ($^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 126.0 \text{ Hz}$). Für das von uns verwendete 100 MHz (^1H)NMR Gerät würden die $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ -Werte etwa einer Aufspaltung von 6 bis 14 ppm entsprechen und die für $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$ ungefähr 1 bis 2 ppm.



Schema 6 zeigt den stufenweisen Verlauf der Reaktion. Es erscheint zunächst trivial, daß 52 zweifach protoniert wird und Dikation 53 ergibt. 53 ist jedoch in magischer Säure nicht nachweisbar. Sofortige Abspaltung



Schema 6

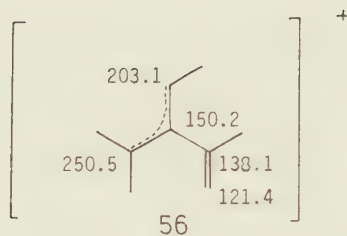
eines Wassermoleküls führt zu Dikation 54, dessen Struktur im Einklang mit den erhaltenen ^{13}C -NMR Daten steht. Das Vinylallenylkation 55 kann durch direkte Abgabe eines Hydroxoniumions, H_3O^+ , oder durch schrittweisen Verlust eines Moleküls Wasser und eines Protons über die instabile Zwischenstufe 30 gebildet werden. Um 55 längere Zeit beobachten zu können, muß die Lösung sofort nach dessen Entstehen von $-60^\circ C$ auf $-90^\circ C$ abgekühlt werden.

Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen, C-6 und C-7 zeigen eine äquivalente ^{13}C -chemische Verschiebung. Dafür kommen zwei Ursachen in Frage. Entweder die Rotationsbarrieren in 55 sind niedrig, oder der Einfluß der Isopropenylgruppe ist zu gering, um eine Aufspaltung dieser Methylgruppen zu bewirken, die räumlich relativ weit entfernt von jener stehen.

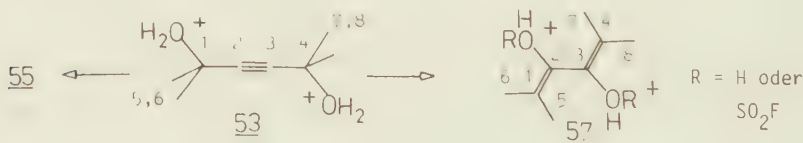
Auch bei Umsetzung von 52 mit Antimonpentafluorid in SO_2ClF erhält man 55, jedoch sind die Spektren von meist schlechter Qualität, und das Signal der exo-Methylengruppe, C-5, bei 160.8 ppm erscheint stark verbreitert. Diese Problematik wurde bereits in Abschnitt 2.4. ausführlich besprochen. Sowohl Rotationsbarrieren als auch höhere transversale Relaxationsraten können Bandenverbreiterungen verursachen, und die daraus resultierenden Intensitätsunterschiede der ^{13}C -NMR Signale erschweren eine Zuordnung in Substanzgemischen außerordentlich.

Die Spiesecke-Schneider Beziehung⁷⁷, die eine Tieffeldverschiebung der Summe aller ^{13}C -NMR Signale einer positiv geladenen Verbindung um 160 ppm pro Ladung gegenüber der entsprechenden Neutralverbindung vorhersagt, läßt sich streng genommen nur auf unsubstituierte Aromaten anwenden, wurde aber von Olah⁷⁸ und später von O'Brien⁷⁹ auf eine Reihe delokalisierter π -Systeme verallgemeinert. Die Bestimmung der gemittelten sowie einzelner Ladungsdichten an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Hilfe der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ist möglich, falls keine Alkyl- oder Heteroatoms substitution oder ein spezielles Strukturelement vorliegt. Die nach O'Brien berechnete Gesamtladung von 55 entspricht 1.27 positiven Ladungen. Eine bessere Übereinstimmung ist aus den diskutierten Gründen nicht zu erwarten. Auf 54 ist diese Methode nicht anwendbar (s.a. Abschn. 4.5.).

Abb. 22 zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum und das dazugehörige protonengekoppelte Spektrum von 55, das eine Zuordnung der Signale nach ihren Multiplizitäten ermöglicht. Es wurde vorausgesetzt, daß die Ladungsdichte im π -System alterniert, um die signifikante Tieffeldverschiebung von C-5 zu erklären. In Kation 56 wird dagegen kein alternierendes π -System erwartet, da nach der MO-Theorie der Vinylteil nicht mit dem HOMO des Allylteils in 56 in Wechselwirkung treten kann. Entsprechend erscheint das ^{13}C -NMR Signal des Kohlenstoffs der exo-Methylengruppe bei 121.4 ppm⁴³.



In Schema 6 wurde 53 als Vorstufe von 54 postuliert, die sich aber im Gegensatz zu diesem nicht in magic acid beobachten läßt. Ursache dafür ist die enorme Triebkraft zur Abspaltung von Wassermolekülen in diesem Medium. Während aber der erste Schritt von 53 nach 54 praktisch augenblicklich verläuft, sobald 53 in Lösung geht, verhindert die Barriere, die durch die Ausbildung einer weiteren positiven Ladung praktisch unmittelbar neben der ersten entstehen würde, den Austritt des zweiten Wassermoleküls. Es wurde daher ein weniger acides System ausgewählt, um die Existenz des doppelt O-protonierten Diols 53 zu belegen.



Tatsächlich zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum einer Mischung aus 52 und mehr als dem doppelten Überschuß an Fluorsulfonsäure in SO_2ClF bei -100°C nur drei Signale (umgerechnet auf δ^{TMS} [ppm]): 85.3, C-1 und C-4; 82.4, C-2 und C-3; 29.3, C-5 bis C-8 (53, Abb.23).

Erwärmt man diese Lösung auf -50°C , so tritt eine irreversible Reaktion ein und man beobachtet vier Signale (umgerechnet auf δ^{TMS} [ppm]): 139.4, C-1 und C-4; 133.6, C-2 und C-3; 19.6, C-5 und C-7; 17.6, C-6 und C-8



Abb. 23 Bei -80°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] einer Lösung von Dikation 53 in SO_2ClF .

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ sind vom Referenzsignal (Kapillare, 1:1 Volumenteile

Dimethylether $\{\delta^{\text{TMS}} = 59.5 \text{ ppm}\}$ /Aceton-d₆) dme auf externes TMS umgerechnet.

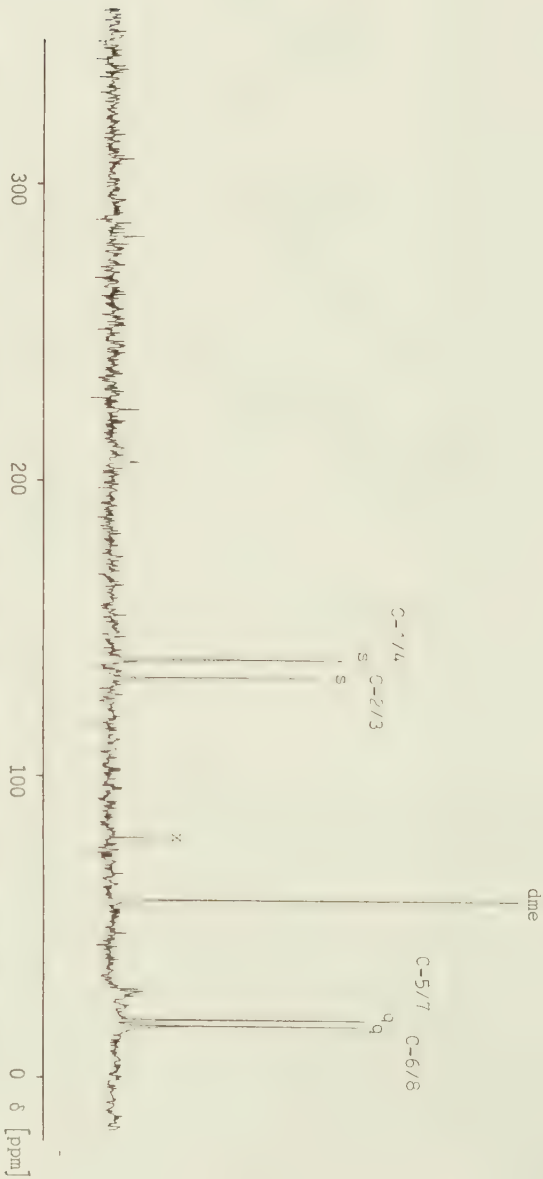
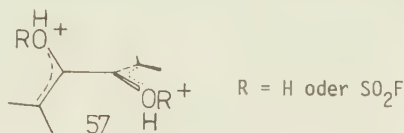


Abb. 24 ^{13}C -NMR Spektrum von Dikation 57 in SO_2ClF bei -50°C . Referenz aus 53 (ppm) durch

Erwärmen der Lösung. Als Referenzsignal wurde externes Dimethyl-ether verwendet. Das mit

x gekennzeichnete Signal (spike) wird durch eine elektronische Störfrequenz erzeugt.

(57, Abb.24). Im off-resonance ^{13}C -NMR Spektrum treten die Tieffeldsignale als Singulett, die beiden Hochfeldsignale als Quartetts auf. Weder durch erneutes Abkühlen der Lösung noch durch Zugabe von SbF_5 tritt eine Veränderung ein. Zwei Mechanismen sind für die Bildung von 57 denkbar.

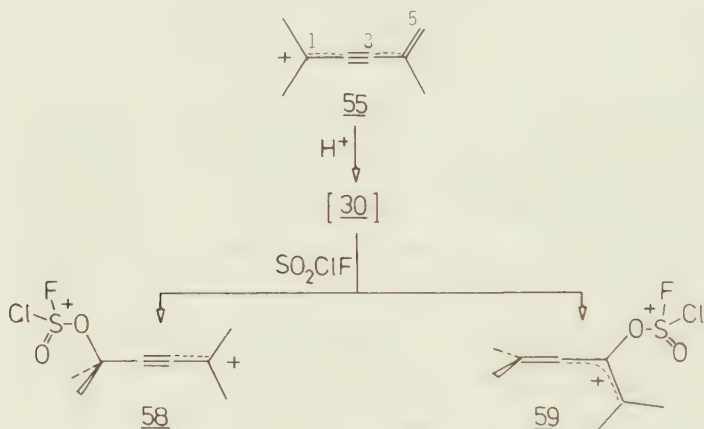


Zum einen ist ein doppelter 1,2-shift der Hydroxoniumgruppen möglich, dadurch das thermodynamisch stabilere Produkt entsteht. Für diesen Mechanismus sprechen die hohe Selektivität der Reaktion und die auffallend geringe Tendenz zur Abspaltung von Wasser unter Ausbildung von 54 bzw. 55. 57 wäre dann jedoch ein doppelt O-protonierter Divinylalkohol. Die Umlagerung zum entsprechend protonierten 1,2-Diketon wird nicht beobachtet, aber Systeme dieser Art sind uns auch nicht bekannt.

Eine Alternative stellt der stufenweise Angriff zweier Fluorsulfonat-anionen an die Dreifachbindung von 53 dar¹⁶⁵. Sterische Hinderung wäre dann für die beobachtete Selektivität verantwortlich, was im Kontrast zu dem in Schema 7 gezeigten Reaktionsweg für 55 steht. Fügt man FO_2SO^- in die nach fallender Elektronegativität (steigendem Radius) geordnete Reihe der Halogenide ein - $\text{F}^- > \text{FO}_2\text{SO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ -, würde man bei einem Vergleich mit den in den Abschnitten 4.3.3. bis 4.3.5. beschriebenen Synthesen eher substituierte Acetylene als Butadiene erwarten. Allerdings erhält man durch Erwärmen der 53 entsprechenden Dimethoxyverbindung 62 (Abschn. 4.2.2.) nahezu identische Spektren wie für 57. Eine Abspaltung von HSO_3F müßte über die instabile Zwischenstufe eines Vinylkations verlaufen¹⁶⁶. "Kreuzkonjugierte" bis-2,2'-Allylkationen sind bislang unbekannt³⁰.

Verbindung 55 entsteht bei der Umsetzung von 52 mit Fluorsulfonsäure

nur zu einem geringen Prozentsatz. Ungeklärt blieb bis jetzt die Frage, wo-
zu 55 abreagiert, wenn man die Temperatur erhöht. Der Angriff eines Nucleo-
phils könnte in den Positionen C-1, C-3 oder C-5 stattfinden. Wäre die so-
fort danach erfolgende Reprotonierung unspezifisch, dann ließe sich eine

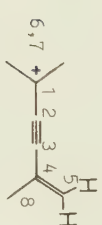
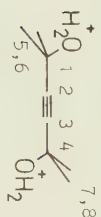
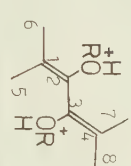


Schema 7

Kaskade von Produkten formulieren. Findet jedoch zuerst Protonierung unter
Bildung des instabilen Dikations 30 statt, dann ist der Angriff eines Nucleo-
phils auf die Positionen C-1/4 bzw. C-2/3 beschränkt. Die im experimentel-
len Teil angegebenen ^{13}C -NMR Spektren lassen bei entsprechender Zuordnung
diese Deutung zu, es war aber nicht möglich, von 58 oder 59 allein ein
Spektrum zu erhalten.

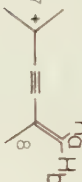
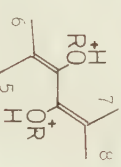
Das Aufarbeiten einzelner Lösungen mit methanolischer Kalilauge oder in
Pentan suspendiertem Natriumhydrogencarbonat bei tiefer Temperatur führte
in mäßiger Ausbeute zu der Ausgangssubstanz 52 und hochmolekularen, gelb

Tab. 8 ^{13}C -NMR Parameter der aus Diol 52 generierten Ionen; chemische Verschiebungen ^a und Multiplizitäten ^b.

Ion	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
	<u>54</u>	281.2(s)	105.3(s)	175.2(s)	88.7(s)	47.9(q)	47.9(q)	26.0(q) ^c
	<u>55</u>	246.4(s)	120.3(s)	203.3(s)	133.5(s)	160.8(tr)	40.4(q)	40.4(q) ^c
	<u>53</u>	85.3(s)	82.4(s)	82.4(s)	85.3(s)	29.3(q)	29.3(q)	29.3(q) ^{d,e}
	<u>57</u>	139.4(s)	133.6(s)	133.6(s)	139.4(s)	19.6(q)	17.6(q)	19.6(q) ^f

a) chemische Verschiebungen in parts per million [ppm] gegen externes TMS (Kapillare, 1:1 Vtl. dme/Aceton- d_6) als Referenz, zur Umrechnung auf TMS (Aceton- d_6) bzw. externen Dimethylether (Kapillare, 1:1 Vtl. dme/Aceton- d_6) als Referenz, zur Umrechnung auf TMS wurde $\delta_{\text{dme}}^{\text{TMS}} = 59.5$ ppm verwendet; b) s=Singulett, tr=Triplett, q=Quartett; c) in $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ bei -90°C ; d) in $\text{HSO}_3\text{F-SO}_2\text{ClF}$ bei -80°C ; e) bei der Zuordnung von C-1/4 und C-2/3 wurde eine zur Mitte des Moleküls hin abnehmende Ladungsdichte vorausgesetzt; f) wie d), aber bei -40°C .

Tab. 9 ¹H-chemische Verschiebungen der aus Diol 52 generierten Ionen, δ in [ppm]^a.

Ion	CH ₃ -5	CH ₃ -6	CH ₃ -7	CH ₃ -8	OH ₂ ⁺
 <u>54</u>	3.32	3.32	2.19	3.19	11.2 ^b
 <u>55</u>	7.51(a) ^c 7.57(b)	3.76	3.76	2.83	-
 <u>53</u>	3.08	3.08	3.08	3.08	11.7
 <u>57</u>	2.30	2.19	2.30	2.19	11.6

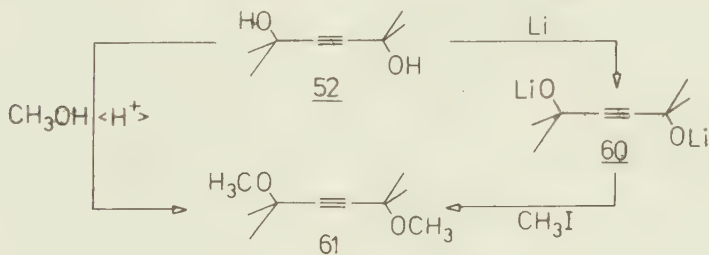
a gemessen gegen externes TMS (Kapillare, 1:6 Volumenteile TMS/Aceton-d₆; Medium und Temperatur sind jeweils identisch mit den in Tab. 8 angegebenen Daten; b) zwei stärkere Signale bei 10.3 und 11.7 ppm werden durch den im Überschuß vorliegenden HSO₃F-SbF₅-Komplex bzw. durch die überschüssige HSO₃F verursacht; c) H-5a und H-5b der exo-Methylengruppe in 55 erscheinen als verbreitertes Pseudodublett; theoretisch sollten beide Signale in Dubletts aufgespalten sein.

bis braun gefärbten Ölen.

Zur Bestätigung der bislang vorgeschlagenen Verbindungen wurden jeweils die ^1H -NMR Spektren aufgenommen (Tab.9).

4.2.2. Dimethoxyderivate

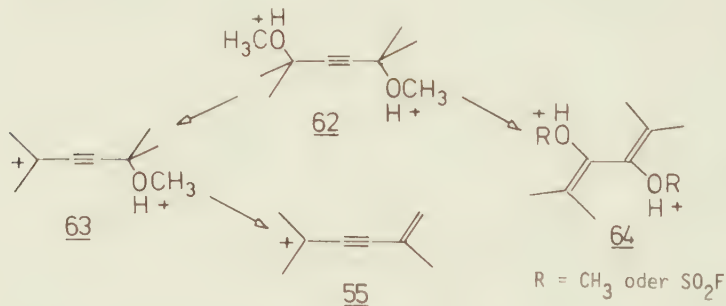
Um die bisherige Interpretation weiter abzusichern, wurde nach einem verwandten System gesucht, das analoge Ergebnisse erwarten läßt. Als Variante der Abgangsgruppe erschien die Methoxygruppe geeignet, deren Einführung durch Veresterung von Diol 52 mit Methanol und konzentrierter Schwefelsäure mit etwa 20% Ausbeute gelingt. Eine effektivere Synthese stellt die Um-



setzung von 52 mit aktiviertem Lithiumpuder zum Bisalkoholat 60 dar, das mit Methyljodid gequenchet werden kann. Man erhält die Dimethoxyverbindung 61 nach fraktionierter Destillation als farblose Flüssigkeit in 35% Ausbeute.

Mischt man 61 bei tiefer Temperatur mit einem Überschuß magic acid in SO_2ClF , so beobachtet man bei -90°C vier intensive Signale im ^{13}C -NMR Spektrum ($\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}}$ [ppm]): 96.0, C-1 und C-4; 86.6, C-2 und C-3; 26.2, C-5 bis

C-8; 61.9, CH_3O^+ (62, Tab.10). Das Singulett bei 96.0 ppm erscheint besser relaxiert als das bei 86.6 ppm, das Signal der Methoxygruppen ist mäßig, das der Methylgruppen stark verbreitert. Bereits zu Beginn der Messung sichtbare schwache Signale werden nach ca. 3 Stunden bei -90°C stärker und wurden den Verschiebungen und Multiplizitäten entsprechend der 54 analogen Verbindung 63 zugeordnet (Tab.10). Sobald ein Molekül Methanol abgespalten wird, wird es sofort wieder protoniert und erscheint nur geringfügig gegenüber der in 63 gebundenen protonierten Methoxygruppe verschoben bei 63.1 ppm (T. -90°C)¹⁶⁷. Nach ungefähr vier Stunden ist 62 völlig zu 63 abgebaut, und durch Erwärmen um nur zehn Grad auf -80°C erhält man acht neue zusätzliche Signale bei tiefem Feld, jeweils Singulets, und fünf bei hohem Feld, die bei Protonenkopplung in Quartetts aufgespalten werden. Ein Triplett bei 164.1 ppm ist wiederum stark verbreitert und wurde einem Satz



von sieben Signalen zugeordnet, die Kation 55 entsprechen. Alle Daten sind im Detail im experimentellen Teil aufgeführt.

Analog zu 57 ist auch 64, das wiederum mit Fluorsulfonsäure generiert werden kann, sehr stabil. Verfolgt man die Reaktion von 62 zu 64 mittels ^1H -NMR Spektroskopie, so läßt sich auch ein geringer Prozentsatz von über 63 entstandenem 55 nachweisen (Abb.26). Eine Kaskade von Folgereaktionen tritt bei -60°C innerhalb einer Stunde ein, die mit Hilfe der ^{13}C -NMR

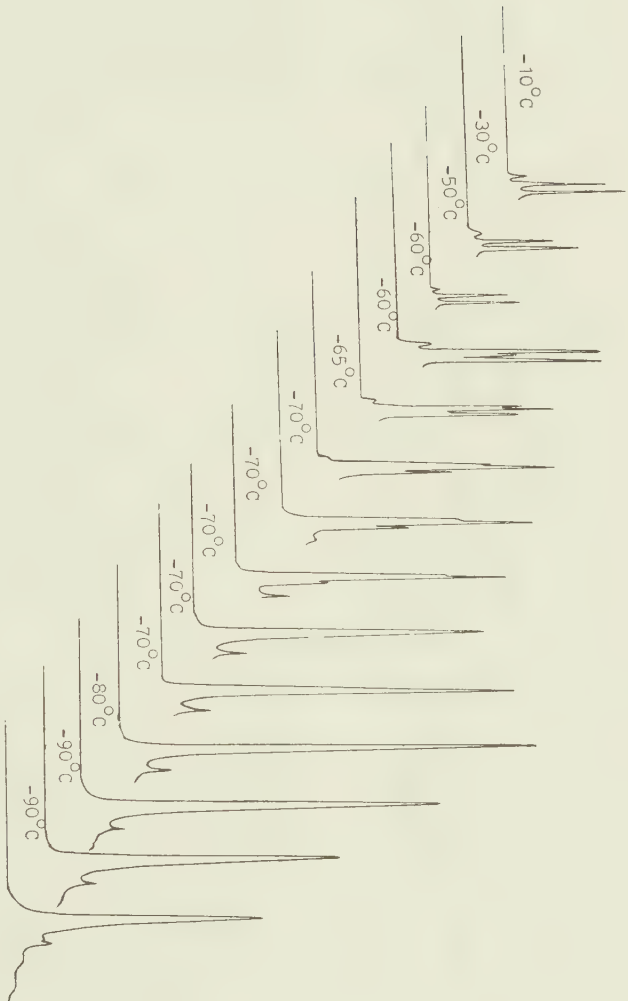


Abb. 25 ^1H -NMR Teilspektren [100 MHz] einer Mischung aus 61 und einem überschuß an Fluorsulfonsäure in SO_2ClF , aufgenommen im zeitlichen Abstand von zehn Minuten bei langsamer Erhöhung der Temperatur. Zur besseren Übersicht ist hier nur der Bereich der Methylgruppen von 62 und 64 abgebildet, das Temperaturverhalten von 55 ist in Abb. 26 dargestellt (Daten siehe Tab. 11).

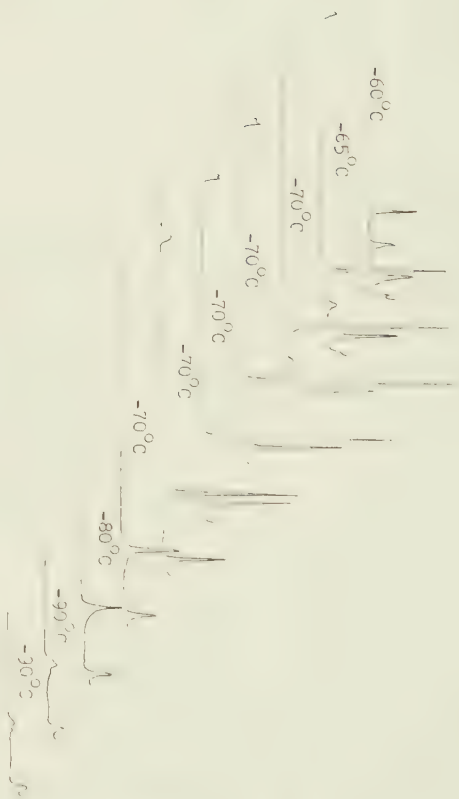
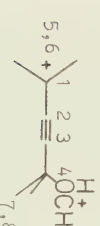
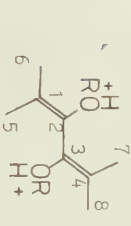


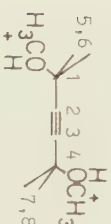
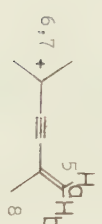
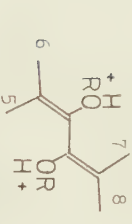
Abb. 26 ^1H -NMR Teilspektren [100 MHz] der gleichen Versuchsreihe, die in Abb. 25 dargestellt wurde. Die Bildung und Zersetzung von Kation 55 wurde im Temperaturbereich von -40°C bis -60°C herausgegriffen, alle anderen Signale entsprechend weggelassen (Daten siehe Tab. 11).

Tab. 10 ^{13}C -NMR Parameter der aus 61 generierten Ionen^a.

Ion	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	CH_3O^+
 <u>62</u>	96.0(s)	86.6(s)	86.6(s)	96.0(s)	26.2(q)	26.2(q)	26.2(q)	26.2(q)	61.9(q) ^b
	90.5	86.0	86.0	90.5	26.0	26.0	26.0	26.0	59.1 ^b
 <u>63</u>	281.4(s)	106.7(s)	172.4(s)	93.3(s)	48.1(q)	48.1(q)	24.7(q)	24.7(q)	63.3(q) ^c
 <u>64</u>	140.4(s)	134.2(s)	134.2(s)	140.4(s)	20.2(q)	18.2(q)	20.2(q)	18.2(q)	58.0(q) ^d

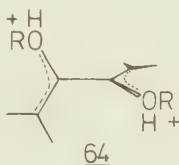
a) die ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen externes TMS angegeben oder wurden von Dimethylether auf TMS umgerechnet (s. Tab.8); b) obere Zeile: 62 in magic acid bei -90°C ; untere Zeile: 62 in HSO_3F bei -90°C ; Lösungsmittel SO_2ClF ; c) 63 in magic acid - SO_2ClF bei -90°C ; d) 64 in HSO_3F - SO_2ClF bei -40°C .

Tab. 11 ¹H-chemische Verschiebungen der aus 61 generierten Ionen in Fluorsulfonsäure-SO₂ClF (Abb. 25 und 26) ^a.

Ion	CH ₃ -5	CH ₃ -6	CH ₃ -7	CH ₃ -8	CH ₃ O ⁺	HO ⁺
 <u>62</u>	2.37	2.37	2.37	2.37	4.56	11.6 ^b
 <u>55</u>	7.47(a) 7.53(b)	3.68	3.68	2.74	-	- ^c
 <u>64</u>	2.36	2.25	2.36	2.25	4.51 ^d	12.0 ^{e,f}

a) Verschiebungen angegeben gegen externes TMS (Kapillare, 100 µl-Methylethyl-TMS-Mischung, im ¹H-NMR bei -95 °C, das Proton an der Methoxygruppe wird durch die intensive Bande der H₂O⁺ verschleiert; bei -70 °C, die exo-Methylengruppe erscheint als schlecht aufgelöstes Pseudoduplett; d von solvolysierter Hexamethylen und die Methoxomethylgruppen erscheinen als ein scharfes Singulett; e) breite Bande der Fluorsulfonsäure; f) bei -60 °C.

Spektroskopie nur sehr schwer verfolgt werden kann, da durch die relativ lange Aufnahmezeit eine Überlagerung der Signale aller intermediär entstandenen und wieder abreagierten Verbindungen eintritt.



Für 64 gelten die gleichen Überlegungen, die in Abschn. 4.2.1. für 57 angestellt wurden. Wiederum ist eine simultane 1,2-Verschiebung der Methoxoniumgruppen der schrittweisen nucleophilen Substitution durch zwei Fluorsulfonatanionen über eine Allenzwischenstufe und anschließender erneuter Protonierung im Säureüberschuß gegenüberzustellen¹⁶⁵.

Ein Vergleich der Daten für 57 und 64 ergibt nur geringfügige Unterschiede für beide Verbindungen. Nimmt man für R deshalb den Rest H bzw. CH₃ an, dann setzt man eine vergleichbare Verteilung der Ladungen in beiden Molekülen voraus, für R = SO₂F werden 57 und 64 identisch.

4.3. Vorstufen mit Halogeniden als Abgangsgruppen

4.3.1. Verbrückte Kationen

Verbrückte Ethylenhaloniumkationen¹⁶⁸ wurden intensiv von Olah und Mitarbeitern unter stabilen Ionenbedingungen untersucht¹⁶⁹. Dazu in der Lage sind die Halogene Chlor, Brom und Iod (Typ 1), während für Fluor- und Wasserstoff-



Typ 1



A

Typ 2

B

Tab.12 ^{13}C -chemische Verschiebungen verbrückter (Typ 1) oder im schnellen Gleichgewicht befindlicher (Typ 2) Alkylkationen^a.

Ion	X	C _{verbrückt}	CH ₃	H ₃ C-X<	Lit.
 Typ 1	S	103.1	9.1	25.1	173
	Cl	151.7	28.0 ^b		169, 170,
	Br	139.7	26.7		171
	I	124.8	28.0		
Typ 2	H	197.8	32.1		14
	CH ₃	197.3	33.6 ^c		

a) δ in ppm gegen externes TMS; b) dieser Wert ist in der Literatur widersprüchlich angegeben; c) Equilibrium zwischen allen Methylgruppen.

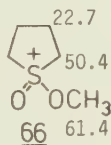
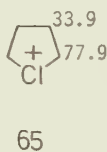
atome ebenso wie für Methylgruppen ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung vorliegt (Typ 2). Es lassen sich unverbrückte Carbokationen formulieren, die, verglichen mit der NMR Zeitskala, schnell ineinander übergehen^{14,170,171}. Verschiedene Mechanismen werden diskutiert.

Ähnlich dem Fluoratom können Hydroxy- und Methoxygruppen keine stabilen kationischen Brücken bilden. Dagegen sind methylthioverbrückte Thiiranium- und Thiireniumionen bekannt^{172,173}. Kationen vom Typ 1 sind deshalb inter-

essant, weil auch die Verbrückung einer CC-Doppelbindung beobachtet werden kann, und damit ein verstecktes Vinylkation vorliegt⁷³.

Bei einem Vergleich der in Tabelle 12 zusammengestellten Daten fällt auf, daß die Signale der Ringkohlenstoffatome der Kationen vom Typ 1 bei deutlich höherem Feld erscheinen als die der entsprechenden Kohlenstoffatome vom Typ 2, deren ¹³C-chemische Verschiebungen von etwa 200 ppm in guter Näherung dem Mittel aus den Verschiebungen eines carbokationischen sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms (~330 ppm) und eines neutralen sp³-hybridisierten Kohlenstoffatoms (~30 ppm) entsprechen.

Das Signal der CC-Doppelbindung im Thiireniumkation (Tab.12) ist um 6 ppm zu höherem Feld verschoben verglichen mit Cyclopropen⁸. Die ¹³C-chemische Verschiebung ist daher in diesem Fall nicht geeignet, als direkter Beweis für eine positive Ladung in diesem Molekül zu dienen. Eine Strukturzuordnung wurde aus Gründen der Symmetrie getroffen.



Eine zweite, eng verwandte Gruppe von Alkylkationen sind die Derivate der Tetramethylenhaloniumkationen^{169,171} und strukturell verwandter Systeme. Vollständige Alkylsubstitution beider α-Kohlenstoffatome führt zu einer Tieffeldverschiebung von etwa 60 ppm relativ zum Grundkörper 65. Wird dagegen nur ein α-Kohlenstoffatom mit zwei Methylgruppen substituiert, so konzentriert sich die positive Ladung an diesem, was dessen Tieffeldverschiebung im ¹³C-NMR Spektrum von mehr als 110 ppm gegenüber dem entsprechenden Signal von 65 zur Folge hat (Abschn.5.2., Tab.17).

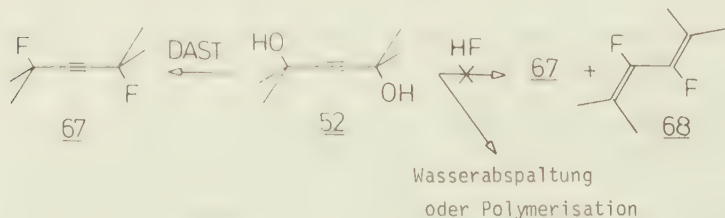
Tritt Schwefel als geladenes Heteroatom im Ring auf, wie im Tetramethylen-1-methoxysulfoniumkation 66, dann verteilt sich die positive Ladung in

geringerem Maß auf das Kohlenstoffgerüst als in den entsprechenden Haloniumkationen¹⁷⁴.

Kationen dieses Typs sind im folgenden als Alternative zu doppelt haloniumverbrückten Dikationen auf Grund ihrer Struktur und Symmetrie in die Diskussion miteinzubeziehen, da sie ähnliche ¹³C-chemische Verschiebungen hervorrufen können.

4.3.2. Die Fluorierung funktionalisierter tertiärer Alkohole

Unter den Halogeniden ist das Fluorid wegen seiner Elektronegativität und seines Ionenradius den sauerstoffhaltigen Abgangsgruppen am ähnlichsten¹⁷⁵.¹⁷⁶ Antimonpentafluorid ist ein extrem guter Fluorid-Acceptor, denn es formt leicht das stabile SbF_6^- Ion. Als Reinsubstanz liegt SbF_5 in Form polymerer Ketten $(\text{SbF}_5)_n$ mit $n = 5-10$ oder kristallin als ringförmiges Tetramer vor. Oberhalb von $+6^\circ\text{C}$ ist SbF_5 eine farblose, klare und hochviskose Flüssigkeit¹⁷⁷. Das Fluoridanion begünstigt die optimale oktaedrische Anordnung von sechs Fluoratomen um das Antimonzentralatom und ist deshalb in Supersäuren die am besten geeignete Abgangsgruppe¹.



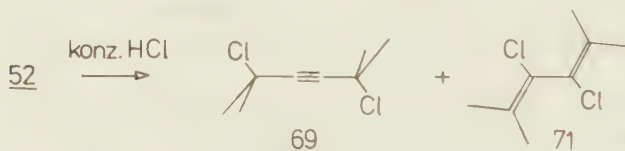
Die Umsetzung von Diol 52 zu 2,5-Dimethyl-2,5-difluorhex-3-in 67 oder seinem Isomeren 68 nach Standardmethoden gelingt jedoch nicht. Versuche,

67 analog zu den übrigen Dihalogehiden darzustellen, führten zu komplexen Produktgemischen, die zwar Sauerstoff, nicht aber Fluor enthielten. Das von Olah entwickelte Verfahren zur Fluorierung von sekundären und tertiären Alkoholen mit einem Polyfluorwasserstoff-Pyridin-Gemisch wurde nur auf Alkane, nicht jedoch auf Alkene oder Alkine angewandt¹⁷⁸ und führt in manchen Fällen zur Polymerisation¹⁶⁰. Bei Verwendung von Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) läßt sich aus 2-Methylbut-3-in-2-ol das entsprechende Alkylfluorid in 75% Ausbeute synthetisieren¹⁷⁹. Zur Darstellung dieses Fluorierungsmittels wird SF_4 bei -70°C in Freon11 einkondensiert und N,N-Diethylaminotrimethylsilan zugetropft. DAST kann als gelbe Flüssigkeit in Teflongefäßen aufbewahrt werden^{180,181}. Ein entsprechender Syntheseweg erschien am erfolgversprechendsten, einige Ausgangsmaterialien waren jedoch für uns nicht verfügbar.

Die Verwendung von Schwefeltetrafluorid führt dagegen im gleichen Fall in schlechter Ausbeute zu Gemischen¹⁸². 2-Chloro-1,1,2-trifluorotriethylamin (FAR, Fluoralkylaminreagens) ist nur in Ausnahmefällen zur Fluorierung tertiärer Alkohole geeignet¹⁸³. Andere Methoden unter Einsatz von COF_2 ¹⁸⁴, 1-Fluoro-2-pyridon¹⁸⁵, KF/DMSO ¹⁸⁶, HgF_2 ¹⁸⁷ oder Trishydrofluoriden tertiärer Amine¹⁸⁸ sind für spezielle Fluorierungen, nicht aber für die gewünschte Synthese anwendbar. Die Umsetzung eines entsprechenden Diiodids mit AgF scheiterte ebenso an dessen Unzugänglichkeit (Abschn.4.3.5.).

4.3.3. Isomere Dichloride mit identischem Reaktionsverhalten

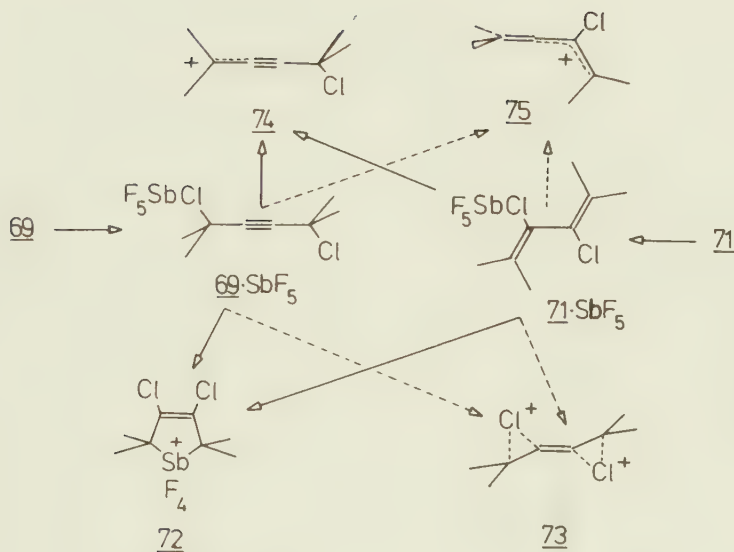
Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt erwähnten Komplikationen, die beim Austausch einer tertiären Hydroxygruppe gegen ein Fluorid eintreten können, ist der Austausch gegen ein Chlorid einfach und in hoher Ausbeute möglich^{189,190}. Diol 52 ergibt je nach Reaktionsbedingungen bis zu 72% 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhex-3-in 69 und entsprechend monochloriertes 5-Chlor-2,5-dimethylhex-3-in-2-ol 70. Interessanterweise führt die Synthe-



se nach Skattebøl¹⁹⁰ auch zu dem bisher nicht beschriebenen 3,4-Dichlor-2,5-dimethylhexa-2,4-dien 71, das als reines Produkt in 14% Ausbeute isoliert werden konnte.

69 und 71 sollten beide geeignet sein, um mit Antimonpentafluorid Dikation 30 oder zumindest das Vinylallenylkation 55 zu erzeugen. Es wurde der für das Tetramethylcyclobutadiendikation 20 erfolgreiche Weg der Generierung gewählt, um eine Protonierung durch magische Säure und daraus eventuell resultierende umgelagerte Produkte zu vermeiden.

Die vorsichtige Umsetzung von 69 oder 71 mit dem vier- bis fünffachen Überschuß an Antimonpentafluorid pro theoretisch abgehendem Halogenid in *N,N*-Dichloroethylen bei -90 °C führte zu nahezu identischen ¹³C-NMR Spektren (Abb.27 und 28). Drei intensive Signale, zwei Singulets bei 129.0 und 119.4 ppm und ein Quartett bei 30.1 ppm (δ bezogen auf TMS_{ext}), fallen besonders auf und wurden in einem der früheren Versuche auch zusammen mit anderen als den hier abgebildeten Signalen beobachtet.



Schema 8

Auch der NOE-Effekt (Abschn.2.4.), der einen maximalen Signalverstärkungsfaktor von 1 : $\sqrt{3}$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) beinhaltet, erlaubt nicht, diese Signale mit den weniger intensiven in direkten Zusammenhang zu bringen. Die beiden Singulets befinden sich im typischen Doppelbindungsbereich (zum Vergleich die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Butadien (δ^{TMS} in ppm): 116.6, C-1 und C-4; 137.2, C-2 und C-3; Lit.8) und entsprechen damit nicht den für Dikation **30** erwarteten Signalen, wovon eines zwischen 330 und 290 ppm zu erwarten wäre (Abschn.4.1.). Wären **69** oder **71** dagegen nur ein oder zweimal mit SbF_5 komplexiert, was einen vernünftigen ersten Reaktionsschritt darstellt (Schema 8), dann müßte man ein schnelles Gleichgewicht in Lösung zwischen z.B. $\text{69} \cdot 2\text{SbF}_5$ und $\text{71} \cdot 2\text{SbF}_5$ formulieren, um sowohl die Äquivalenz der Methylgruppensignale, sie sollte für $\text{71} \cdot 2\text{SbF}_5$ nicht zutreffen, als auch die star-

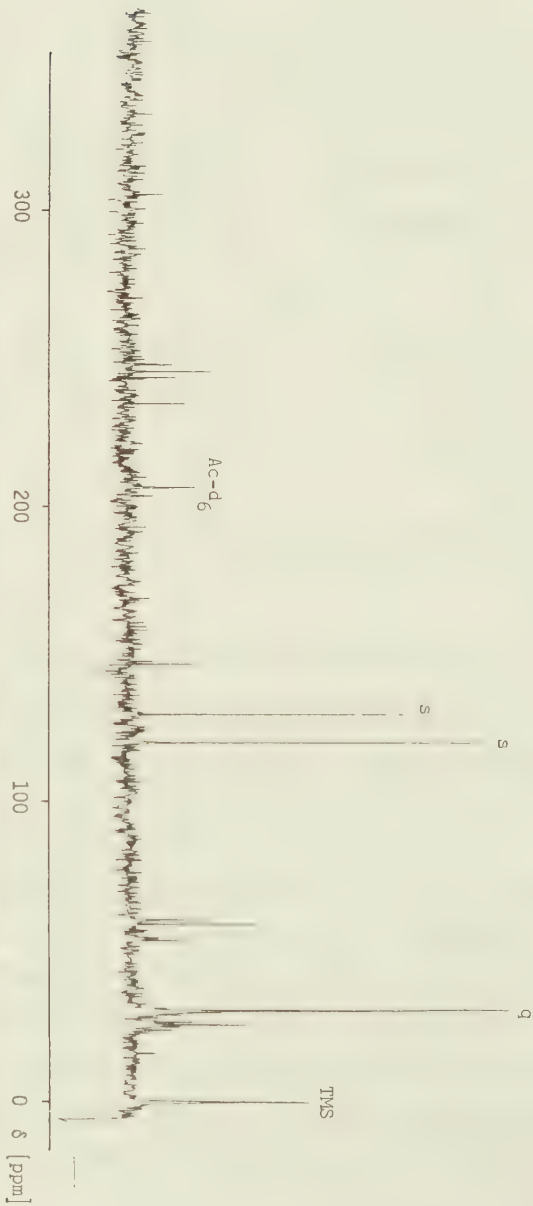


Abb. 27 Bei -80°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] einer Mischung aus Dichlorid 69 und dem achtfachen Überschuß an SbF_5 in SO_2ClF . Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen 6 sind auf externes TMS als Standard bezogen (Daten siehe Tab. 13).

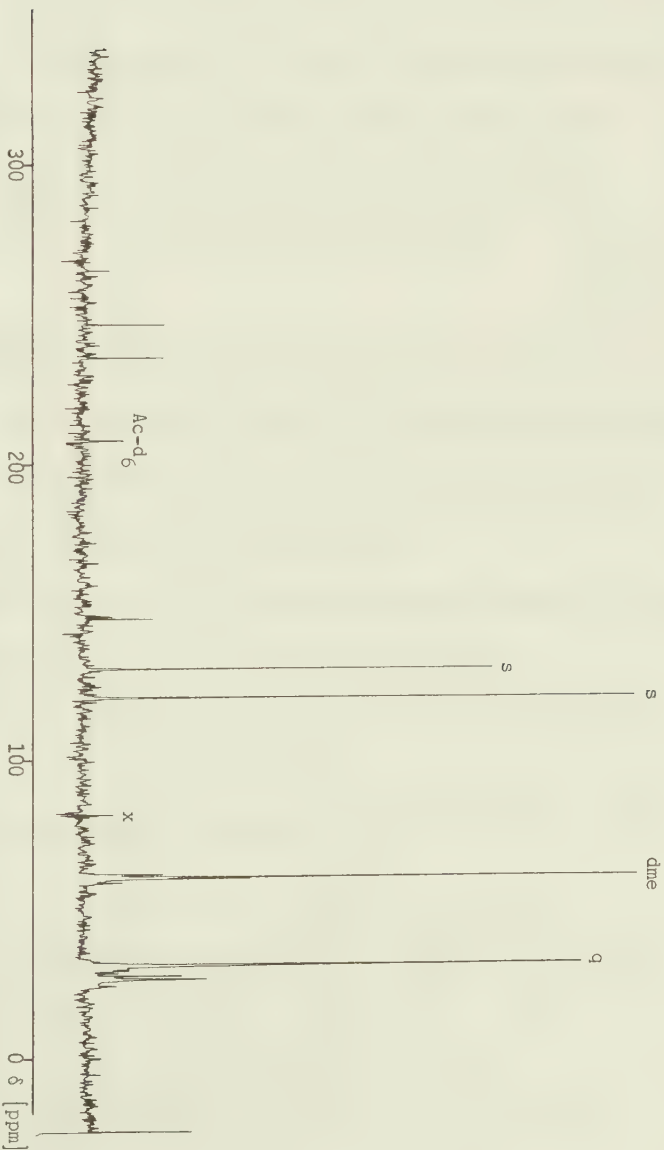
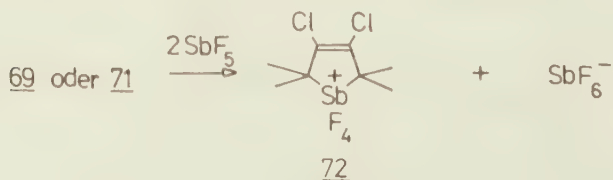


Abb.28 Bei -70°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz; 3200 scans] einer Mischung aus Dichlorid 71 und SbF_5 , entsprechend Abb.27. Als Referenzsubstanz diente Dimethylether (Abb.23), die Verschiebungen wurden auf TMS_{ext} umgerechnet. Eine elektronische Störfrequenz ist mit x markiert.

ke Tieffeldverschiebung der Signale der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome, die in 69 $2SbF_5$ vorliegen müßten, erklären zu können. Da sich auch bei Abkühlen auf $-100^\circ C$ nur die für das supersaure Medium typische Viskositätsverbreiterung beobachten läßt - bei $-110^\circ C$ friert die Reaktionsmischung aus und verhindert die Aufnahme von Routinespektren - , wäre für dieses Gleichgewicht eine Barriere unterhalb von 35 kJ/mol vorhanden. Indes erscheint es unwahrscheinlich, daß sich ein derartiges System auch bei $-30^\circ C$ noch ein bis zwei Stunden beobachten ließe, was möglich ist, ohne durch Abgabe eines $SbClF_5^-$ Ions in 74, 75 oder ein cyclisches verwandtes Kation überzugehen.

Die Spektren lassen sich auch dadurch erklären, daß 69 bzw. 71 simultan zwei Elektronen abgeben und sich durch doppelte Verbrückung der beiden Chloratome zu 73 stabilisieren. Trifft dies zu, dann wäre ein erheblich höherer Anteil der positiven Ladungen an den Chloratomen lokalisiert, als dies im einfach verbrückten Ethylenderivat der Fall ist (Tab.12), da geringere 1H - und ^{13}C -chemische Tieffeldverschiebungen beobachtet werden. Auch die auf Grund von MNDO-Rechnungen erhaltenen theoretischen Ergebnisse sprechen gegen ein Dikation vom Typ 73.

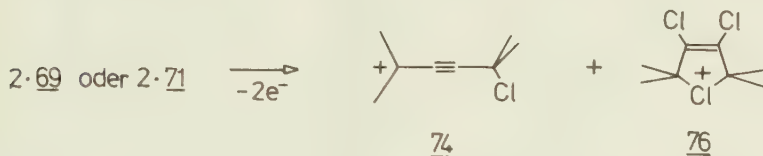
Einen weitaus komplizierteren Mechanismus setzt die Entstehung des Λ^3 -Cliboleniumkations 72 voraus, da es sowohl aus 69 als auch aus 71 entstehen könnte. A priori erscheint diese Behauptung spekulativ, aber alle bisher bekannten Fakten lassen sich mit einem derartigen Vorschlag verein-



baren, und es gelang in dieser Arbeit, mit Hilfe eines anderen Systems

Rückschlüsse auf die hier behandelte Reaktion zu ziehen (Abschn.5.2.).

Eine andere Erklärung beinhaltet den Angriff eines Chloroniumions auf ein neutrales Dihalogenid unter Ausbildung des 3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylchloroniols 76, das wegen seiner Symmetrie ein zu 72 oder 73 konformes ^{13}C -NMR Spektrum erwarten ließe¹⁹¹. Der hohe Überschuß an Reagens

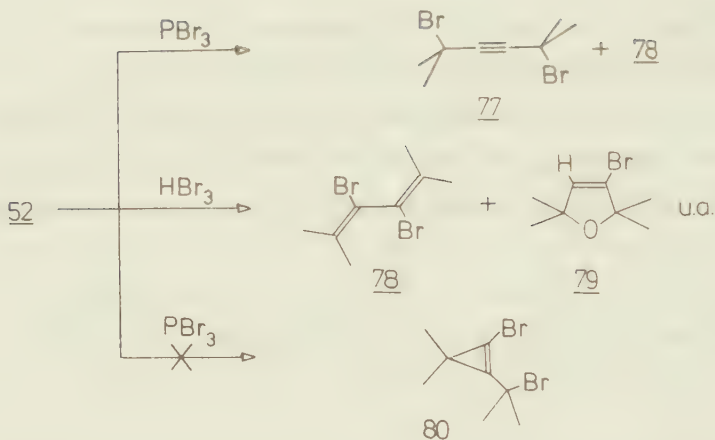


und die Tatsache, daß "freie" Chloroniumionen in Supersäuren meines Wissens weder beobachtet noch diskutiert wurden¹⁹², spricht ebenso gegen Struktur 76 wie die ungleiche Produktverteilung - es sollte mindestens ebensoviel 74 oder 75 wie 76 zu beobachten sein - und die relativ höhere Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber einem weiteren Angriff des Oxidationsmittels.

Die Untersuchung entsprechender Brom- und Iodderivate wird in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

4.3.4. Isomere Dibromide mit identischem Reaktionsverhalten

Die den Dichloriden 69 und 71 entsprechenden Dibromide 77 und 78 lassen sich ebenfalls aus Diol 52 darstellen^{193,194}. Während man durch Versetzen einer Lösung von 52 in Methylenchlorid/Petrolether (1:2 Volumenteile) mit Bromwasserstoffgas 78 nahezu quantitativ erhält, bilden sich in reinem Dichlormethan bei 0°C neben 78 auch der cyclische Ether 79 und eine Mi-



sung offenkettiger Alkenylbromide.

77 ist nur durch Reaktion mit Phosphortribromid zugänglich. Das von Krestinski als Nebenprodukt vermutete Cyclopropenderivat 80¹⁹³ konnte von uns nicht nachgewiesen werden. Die gaschromatographische Trennung der entstandenen Produktgemische ist nur zum Teil möglich, da sehr leicht Bromwasserstoffspaltung und erneute Anlagerung eintritt und dadurch noch mehr Substanzen als vor der versuchten Trennung anfallen können. 77 wurde mittels fraktionierter Destillation, 78 durch Kristallisation und anschließende Sublimation gereinigt.

Verfährt man analog Abschnitt 4.3.3. und setzt 77 bzw. 78 mit einem achtfachen Überschuß an Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid um, erhält man Kernresonanzspektren, die den zuvor besprochenen sehr ähnlich sind, aber eine sichere Zuordnung ohne andere Informationen wegen der veränderten Konzentrationsverhältnisse nicht mehr erlauben würden. Die abgebildeten Spektren sind nur unter strenger Einhaltung der relativen Mengen reproduzierbar und auch bei -70°C nur wenige Stunden von guter Qualität.

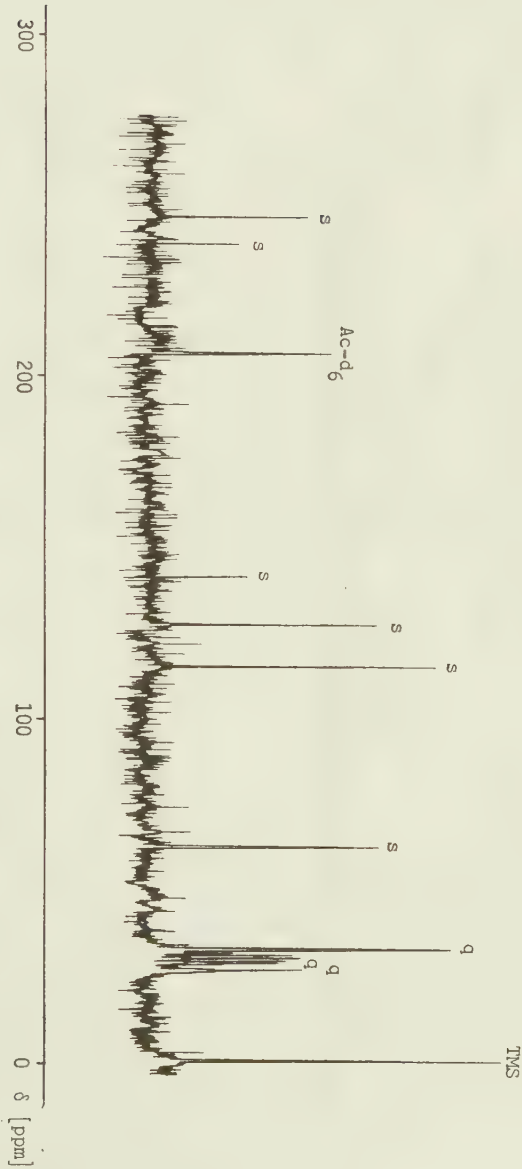


Abb. 29 Bei -70°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] einer Mischung aus 77 und dem achtfachen überschuß an SbF_5 in SO_2ClF . Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind auf externes TMS bezogen, die Zuordnungen der Signale zu 81 und 83 sind in Tab. 13 angegeben.

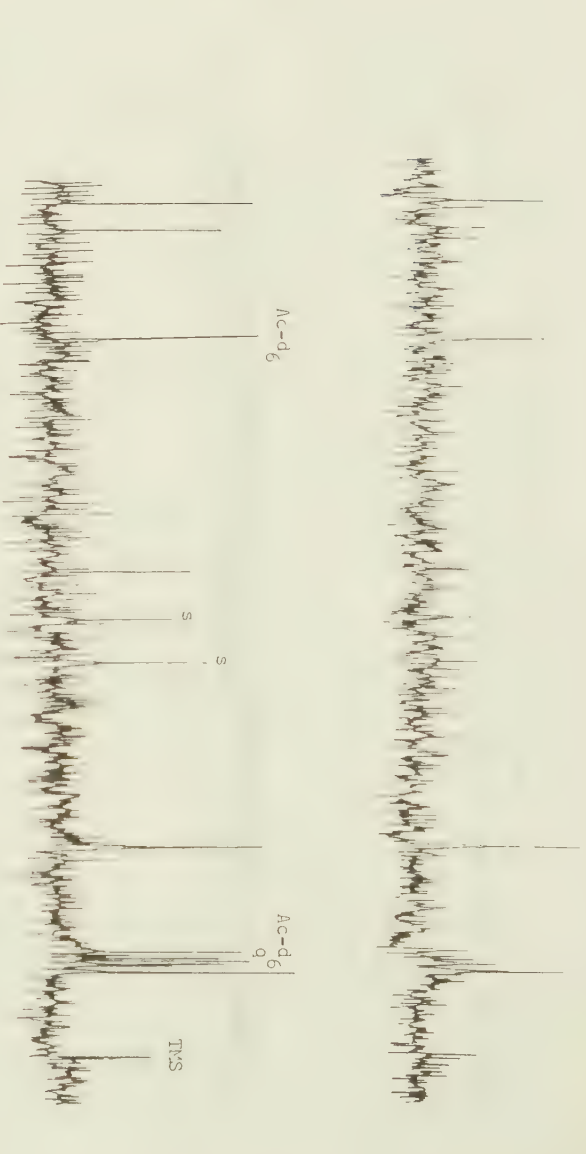
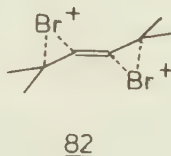
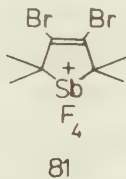


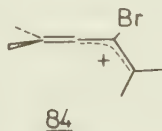
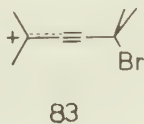
Abb.30 In der angegebenen Reihenfolge wurden diese ^{13}C -NMR Spektren [25.14 MHz] einer Mischung aus 150 mg (0.56 mmol) 78 und ~ 0.6 ml (ca. 15facher Überschuß) SnF_5 in 2.4 ml $\text{SO}_2\text{-ClF}$ bei -70°C aufgenommen. Obere Spur: 1000 scans, Pulsbreite (pulse width) 6.0 μs , Repetitionszeit (acquisition time & pulse delay) 2.0 s; untere Spur: 1350 scans, width 6.0 μs , Rep.zeit 5.0 s. Die mit Multiplizitäten bezeichneten Signale wurden 81 zugeordnet (s.a.Abb.29).

Die beiden Singulett bei 126.8 und 114.5 ppm sowie das Quartett bei 32.2 ppm (Abb.29 und 30) entsprechen den erwarteten Signalen für entweder ein Δ^3 -Stiboleniumkation 81 oder ein doppelt bromoniumverbrücktes Dikation 82, die restlichen Signale einem weiteren Carbokation, dem die Struktur



83 analog zu 74 zugeordnet wurde (Tab.13 und 14). Ansonsten gelten alle in Abschn. 4.3.3. angestellten Überlegungen.

Unter variierten Bedingungen tritt ein Satz von weiteren sieben ^{13}C -NMR Signalen auf (gemessen gegen TMS_{ext}): 258.4 (s), 242.1 (s), 105.9 (s?), 103.2 (s?), 38.7 (q), 35.9 (q) und 16.5 (q) ppm. Auf Grund der geringen Intensitäten und des schlechten Signal-Rausch Verhältnisses war eine Unterscheidung zwischen Singulett und Triplett im off-resonance ^{13}C -NMR Spektrum nicht sicher zu treffen. Das Signalmuster stimmt am besten mit der



Struktur des Enallylkations 84 überein, jedoch wäre das mittlere Kohlenstoffatom des Allylsystems, an dem ein Bromatom gebunden sein sollte, zu ungewöhnlich hohem Feld verschoben¹⁹⁵. Eine Signalzuordnung wäre an Hand bereits bekannter Systeme zu treffen. Postuliert man einen fünfgliedrigen Ring, der den Allylteil beherbergt, so gilt für diese Alternative die gleiche Problematik. Auch in dem in Abschn. 4.3.3. untersuchten System

findet man bisweilen Signalmuster, die auf derartige Strukturen hinweisen. Die dem Signal bei 105.9 ppm (84) entsprechenden Signale - es treten zwei Signale in unterschiedlichen Intensitäten auf - bei 129.2 bzw. 131.1 ppm passen noch besser zu der Annahme, daß auch Enallylkationen in Lösung vorliegen können.

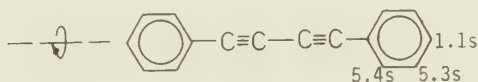
Auf eine weitere Beobachtung, die an diesem System gemacht wurde, sei an dieser Stelle hingewiesen. Bereits zuvor wurde erwähnt, daß es sehr wichtig ist, einen geeigneten Konzentrationsbereich einzuhalten. In jüngerer Zeit wurden auf dem Gebiet der ^{13}C -NMR Spektroskopie enorme Fortschritte erzielt. Ein Zweig der modernen Pulstechniken ist INADEQUATE¹³⁰. Durch eine Sequenz von 128 Phasenbefehlen ist es möglich, selektiv ^{13}C - ^{13}C -Spin-Spin Kopplungen von in natürlicher Häufigkeit auftretenden ^{13}C -Atomen zu beobachten¹³⁷. Der Informationsgehalt dieser Aufnahmen reicht für organische Moleküle an den einer Röntgenstruktur heran (2D-INADEQUATE). Entsprechend sind Aufnahmezeiten von ca. 16 bis 60 Stunden pro Spektrum und Substanzkonzentrationen von 0.5 g und mehr Voraussetzung^{133, 134}. Trotz vielfältiger Anwendungen¹³⁰ kann diese Methode für die hier vorgefundenen komplizierten Verhältnisse allenfalls bedingt angewandt werden.

Höhere Konzentrationen und damit ein geringerer Anteil an Lösungsmittel kann im supersauren Medium bereits bei Temperaturen von -50°C zum Erstarren der Probenmischung führen, auch wenn diese Probe bei tieferer Temperatur noch zähflüssig ist. Ein nachträgliches Verdünnen ist nicht mehr möglich. Umgekehrt tritt auch bei geringerem (5-6 fachen) SbF_5 -Überschuß bisweilen Verfestigung ein, was vermutlich durch eine Vernetzung bi- und polyfunktionaler Anionen und Kationen bedingt ist.

Dagegen führt eine Erhöhung des SbF_5 -Überschusses auf das 15 fache zu erheblichen Signalverbreiterungen unter Standardaufnahmebedingungen (Abb.30). Mitunter kann man dann durch Verlängern der Repetitionszeit die Qualität

der Spektren verbessern. Dies ist jedoch nur möglich, wenn durch äußere Bedingungen veränderte Relaxationszeiten T_1^{DD} vorliegen⁷⁶ (Abschn.2.4.).

Sie können z.B. mit der Größe und der Häufigkeit vorhandener Assoziate variieren. Auch der Grad der Anisotropie der Molekularbewegung führt zu markanten Unterschieden in den Relaxationszeiten, wie es sich am Beispiel von 1,4-Diphenyldiacetylen zeigen läßt²⁰¹.

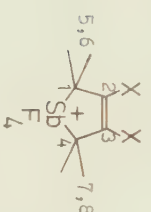


Schnellere Bewegungen in Lösung führen zu kürzeren Korrelationszeiten und verlängern dadurch die longitudinalen Relaxationszeiten in der ^{13}C -NMR Spektroskopie. Entsprechend umgekehrt führen erhöhte intermolekulare Assoziation (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen), höhere Viskosität (!) oder elektrostatisch geordnete Moleküle in Lösung zu kürzeren ^{13}C - T_1 -Werten²⁰².

Die hohe Sensitivität gegenüber Konzentrationsänderungen und die oft nur begrenzte Stabilität der untersuchten Systeme können den Einsatz der INADEQUATE-Technik unverhältnismäßig erschweren. Linienverbreiterungen durch T_2 -Relaxationseffekte sind in diesem Zusammenhang noch schwieriger zu analysieren.

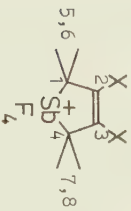
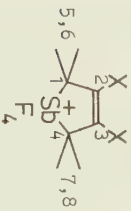
Wie bei dem in Abschnitt 4.3.3. besprochenen System dominieren in den ^1H -NMR Spektren bei tiefer Temperatur zwei (drei) Signale, ein stark verbreitertes Singulett, das wegen seines Temperaturverhaltens eher 81 als 82 zugeschrieben werden muß und bei höheren Temperaturen scharf und intensiv erscheint, und ein Paar dicht benachbarter Singuletts, die bei höherer Temperatur oder Viskosität zusammenfallen und Struktur 83 zugeordnet wurden (Tab.14).

Tab. 13 ^{13}C -NMR Parameter verschiedener aus den Dihalogeniden 69, 71, 77 und 78 generierter Ionen^a.

Ion	X	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5/6	C-7/8
	Cl	<u>72</u> ^b	129.0(s)	119.4(s)	119.4(s)	129.0(s)	30.1(q)
	Br	<u>81</u> ^b	126.8(s)	114.5(s)	114.5(s)	126.8(s)	32.2(q)
	Cl	<u>74</u>	245.1(s)	145.9(s)	233.7(s)	59.0(s) ^c	26.5(q)
	Br	<u>83</u>	246.4(s)	140.5(s)	239.0(s)	62.2(s)	28.4(q)
							26.5(q)

a) ^{13}C -chemische Verschiebungen δ in ppm gegen externes TMS (Kapillare, 1:1 Volunteile TMS/äceton- d_6) oder auf dieses umgerechnet von Dimethylether (Kapillare, 1:1 Vt. dme/äceton- d_6) als Referenzsubstanz; System: $\text{SnF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$, -70°C ; b) für die Dikationen 73 bzw. 82 wären größere Tieffeldverschiebungen zu erwarten; c) zwei wenig intensive Singulett (2) bei 60.5 und 58.0 (verbreitert, ppm wurden häufig beobachtet und rühren möglicherweise von komplexen Antimonaten wie 74· SbF_5 oder 74· Sb_2F_{10} her.

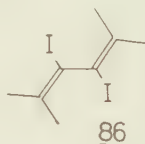
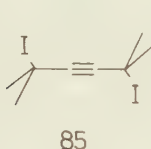
Tab. 14 ^1H -chemische Verschiebungen verschiedener aus den Dihalogeniden 69, 71, 77 und 78 generierter Ionen^a.

Ion	X	$\text{CH}_3\text{-5/6}$	$\text{CH}_2\text{-7/8}$
	Cl <u>72</u>	2.95	2.95
	Br <u>81</u>	2.89	2.89
	Cl <u>74</u>	3.49	3.42
	Br <u>83</u>	3.34	3.31

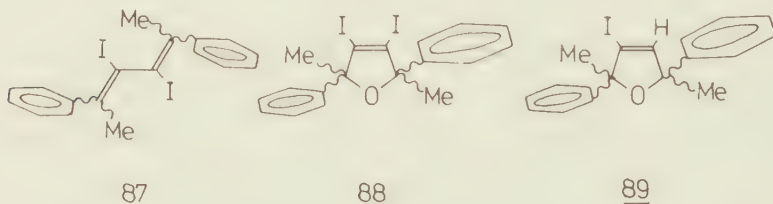
a) ^1H -chemische Verschiebungen δ sind in ppm gegen externes TMS angegeben (Kapillare, 1:6 Volumenteile TMS/Aceton- d_6); die Aufnahmebedingungen sind mit den in Tab. 13 beschriebenen identisch. Es wurden jeweils mehrere Proben bei bestmöglicher Übereinstimmung ausgewertet.

4.3.5. 3,4-Diod-2,5-dimethylhexa-2,4-dien und ein verwandtes System

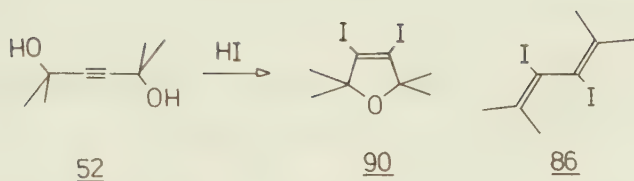
Die Erweiterung des bisher verfolgten Konzepts erfordert die Synthese der entsprechenden Diiodverbindungen 85 und 86. Das Element Iod weist auf Grund seiner leichten Oxidierbarkeit und der erheblich größeren Atom- und Ionenradien in zahlreichen Beispielen der anorganischen und organischen Chemie vom Verhalten der übrigen Halogene ab^{176,177,203}.



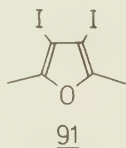
86²⁰⁴ findet neuerdings ebenso wie das isostrukturelle Ditremsid 78 bei der Synthese von [4]- und [6]-Radialenen Anwendung²⁰⁵. Iyoda und Mitarbeiter konnten aber nicht erklären, warum das von ihnen eingesetzte Isomeren-gemisch von, wie sie vermuteten, 87 nicht zu den erwarteten Produkten führte und halten es für möglich, daß die von ihnen postulierte Struktur nicht



zutrifft. Unserer Meinung nach entstand bei der von dieser japanischen Arbeitsgruppe durchgeführten Reaktion überwiegend ein Gemisch der Isomeren 88 und 89, womit das unerwartete Scheitern der geplanten Synthese erklärt werden kann. Die Umsetzung von Diol 52 führt nämlich nicht, wie man vielleicht annehmen möchte, zu einer Mischung aus 85 und 86, sondern, wie

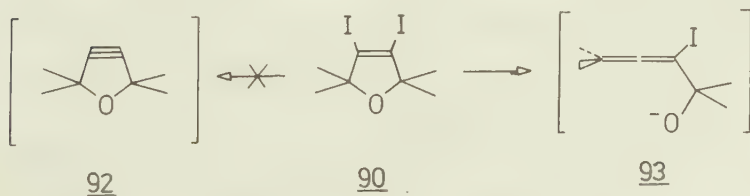


an Hand verschiedener Analysen nach säulenchromatographischer Trennung gezeigt werden konnte, zu einem zu 66% aus 90 und nur zu 34% aus 86 bestehenden Produkt, was sich mit der leicht möglichen Luftoxidation und der Lichtempfindlichkeit von Iodwasserstoffsäure erklären läßt, die zur Freisetzung von elementarem Iod führt. Für Diiodide ungewöhnliche Eigenschaften wie Luftstabilität und geringe Lichtempfindlichkeit lassen sich mit Struktur 90 ebenso erklären wie die Beobachtung, daß ein Austausch des Iodids gegen ein Fluorid durch Umsetzung mit AgF nicht möglich ist, während 86 unter gleichen Reaktionsbedingungen polymerisiert²⁰⁶ (s. expt. Teil).



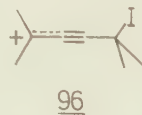
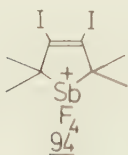
Das entsprechende Furanderivat 91 ist dagegen nur in alkoholischer Lösung stabil und seine Kristalle zersetzen sich innerhalb weniger Wochen²⁰⁷.

Man darf erwarten, daß 90 bei Behandlung mit Zinkstaub oder Magnesium-



spänen nicht das reaktive 3-Oxacyclopentin 92 ausbildet²⁰⁸, sondern über eine α -funktionalisierte Allenzwischenstufe abreagiert²⁰⁹ (93), jedoch wurde 90 von uns in dieser Richtung nicht weiter untersucht. Auch ein Versuch zur Darstellung von 85 aus 52 mit PI_3 wurde wegen der geringen Erfolgchancen unterlassen, da diese Methode zur Iodierung tertiärer Alkohole nicht geeignet erschien²¹⁰.

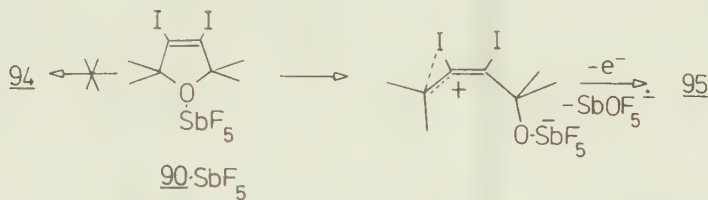
Setzt man 86 bei -100°C mit dem zehnfachen Überschuß an Antimonpentafluorid um, verfärbt sich die Mischung sofort tiefviolett, was mit der intermediären Freisetzung von elementarem Iod erklärt werden kann. Die erhaltenen ^{13}C -NMR Spektren sind von äußerst schlechter Qualität und wegen des geringen Signal-Rausch Verhältnisses ist auch die Aufnahme von off-resonance ^{13}C -NMR Spektren nicht durchführbar gewesen. Bei -85°C sind drei Signale bei 107.0, 104.0 und 49.9 ppm erkennbar, bei Erwärmen auf -60°C kommen drei weitere bei 126.3, 99.1 und 37.0 ppm hinzu, wobei das letztere stark verbreitert erscheint. Erhöhung der Temperatur verändert das Spektrum erneut. Nunmehr heben sich Signale bei 247.3, 181.7, 143.4, 112.8, 54.4 und 19.2 vom Untergrund ab. Keine der bisher erwähnten Modellverbin-



denen 94, 95 oder 96 läßt sich mit Sicherheit zuordnen, da intensitätsschwache Signale im Hintergrundrauschen des Spektrums verloren gehen. Somit bestätigt sich die Aussage, daß Alkyljodide für Untersuchungen in Supersäuren am wenigsten gut geeignet sind.

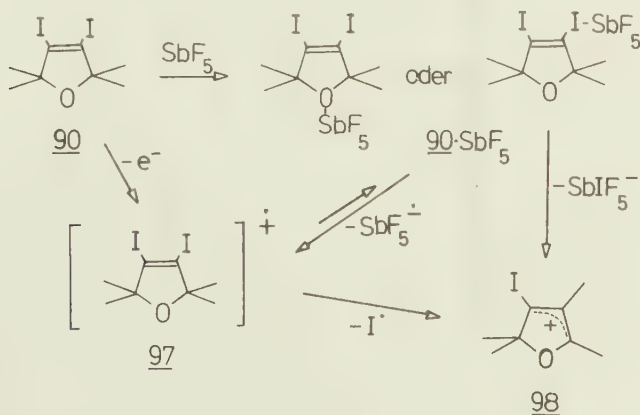
Trotzdem wurde das Dihydrofuranderivat 90 unter den gleichen Bedingungen umgesetzt, da die Hoffnung bestand, wegen dessen struktureller Abweichun-

gen wichtige Informationen an Hand identifizierbarer Folgeprodukte zu erhalten, und sei es nur auf Grund der ^{13}C -chemischen Verschiebungen. So soll-



te die Reaktion des Addukts 90· SbF_5 nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu 94 führen, während eine Öffnung und oxidative Abspaltung eines Fluorantimons, sei es Radikalanion oder Dianion, als denkbarer Reaktionsweg in Betracht gezogen wurde.

Ein auffallender Unterschied bei der Generierung ist, daß man bei -100°C eine zwar hochviskose, aber intensiv gelbgefärbte Lösung erhält, die sich erst ab etwa -50°C dunkel verfärbt. Die ^{13}C -NMR Signale sind wiederum stark verbreitert und von sehr geringer Intensität. Dennoch ist ein bei -100°C geringfügig aufgespaltenes Signal erkennbar, das bei -75°C nur noch als Singulett bei 122 ppm auftritt und auf einen Donor-Acceptor-Komplex der Art von 90· SbF_5 hinweist. Erwärmt man schließlich auf -10°C , dann erhält man das in Abb.31 dargestellte Spektrum. In Schema 9 ist der Reaktionsweg zu



Schema 9

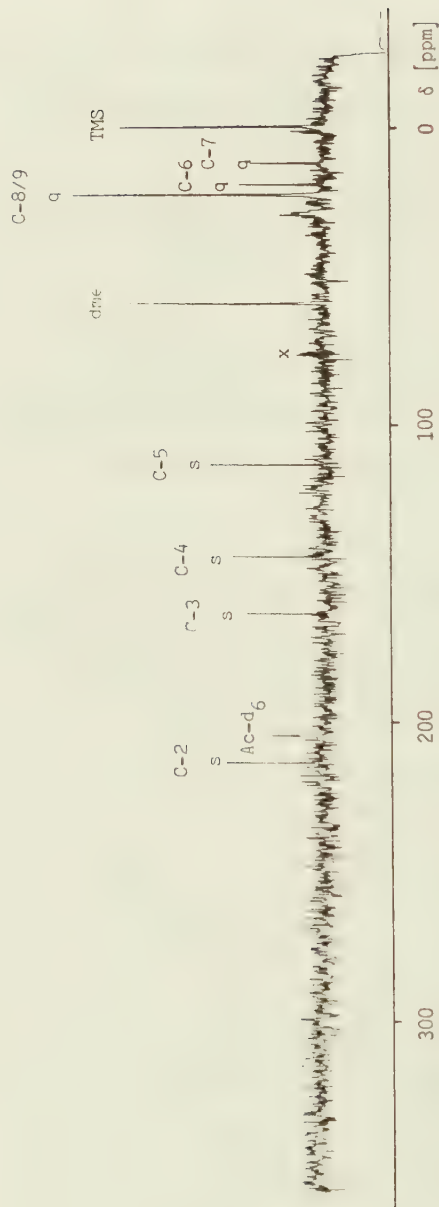
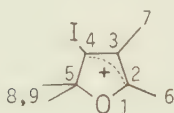
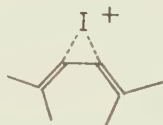
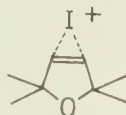


Abb.31 ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] von Katal. **98** in CD_2ClF bei -10°C . Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ sind auf externes TMC (Kapillare, 1:1 Volumenteile TMC/Aceton-d₆) bezogen. Wegen der hohen Viskosität und un-
sprünglich sehr schlechten Qualität der Spektren bei tieferen Temperaturen musste für die vorangegangenen
Messungen eine zweite, stärkere Kapillare mit Dimethylether (1:1 vL dne/Aceton-d₆) zur Unterdrückung
der Störfrequenzen (x) und zur Stabilisierung des Deuteriumlocksignals eingesetzt werden; Interpretation
siehe Text und theoretischer Abschnitt (4.5.1).

dem für dieses Spektrum postulierten Oxolenylkation 98 angegeben, der den Mechanismus zur Abspaltung eines Iodatoms enthält und auch die darauffolgende 1,2-Methylgruppenverschiebung. Ginge man davon aus, ein Substanzgemisch zu sehen, müßte man die sieben Signale, vier Singulett bei tiefem Feld und

9899100

drei Quartetts bei hohem, durch fiktive Kombinationen aus 94 bzw. 95 mit z.B. 99 ersetzen. Auch 100 und 99 ergäbe ein Muster mit sieben Signalen. Für ein schlichtes Allyl- oder Enallylkation erscheinen die Signale jedoch zu weit hochfeldverschoben, auch wenn die formale Schreibweise 98 als ein solches System auszuweisen scheint. Tatsächlich liegt die Schwierigkeit einer Signalzuordnung in diesem Fall darin, daß ein unbekannter Anteil der Partialladungen sowohl auf das Iod- als auch auf das Sauerstoffatom verteilt werden muß und weitere Koordination mit einem Molekül SbF_5 nicht ausgeschlossen werden kann. Die hier getroffene Zuordnung läßt die Vertauschung der Signale von C-3 und C-4 offen, man sollte aber bedenken, daß sowohl die C-2 als auch die C-3 Position jeweils durch eine Methylgruppe stabilisiert sind und C-5 einen durch die Struktur bedingten erhöhten Ladungsanteil übernimmt. Alle Signale sind auf TMS_{ext} bezogen (δ in ppm): 214.4, C-2; 164.4, C-3; 145.0, C-4; 113.8, C-5; 22.9, C-8 und C-9; 19.5, C-6; 12.3, C-7. Auch die $^1\text{H-NMR}$ Spektren lassen keine einfache Deutung zu und wurden deshalb abgebildet, um eine von der hier gegebenen unabhängige Interpretation zu ermöglichen (Abb.32). Bis zu einer Temperatur von -30°C bestehen sie aus zwei dicht benachbarten Singulett bei 3.32 und 3.28 ppm und einem schwach strukturierten "Signalberg" bei etwa 2.5 ppm. Erwärmt man um weitere 20°C auf

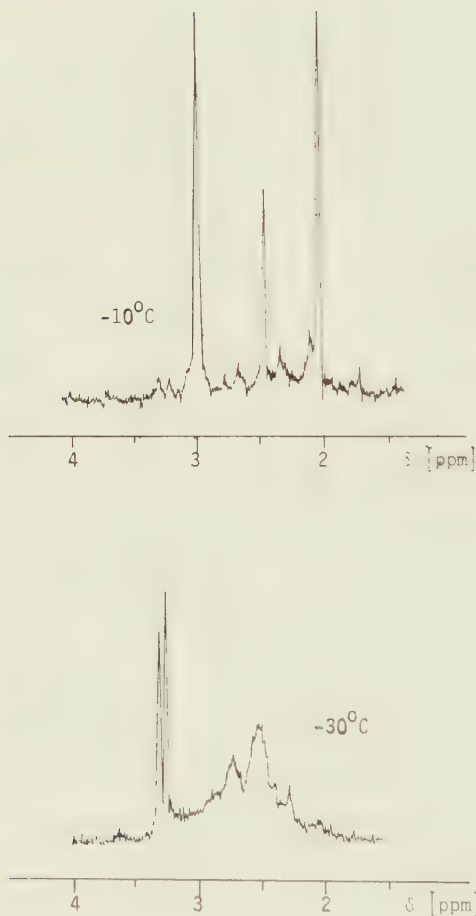


Abb.32 Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren [100 MHz] einer Mischung aus 90 und dem etwa 8 fachen Überschuß an SbF_5 in SO_2ClF bei -30°C (unten) und nach Erwärmen auf -10°C (oben), gemessen gegen externes TMS. Bei tiefen Temperaturen liegen variable Antimonpentafluoridaddukte $\text{90} \cdot \text{SbF}_5$ bzw. $\text{90} \cdot 2 \text{ SbF}_5$ vor, oberhalb von -30°C tritt die Reaktion zu Kation 98 bzw. $\text{98} \cdot \text{SbF}_5$ ein.

-10°C , erhält man ein völlig verändertes Spektrum mit drei Singulett bei 3.01, 2.45 und 2.02 ppm im ungefähren Verhältnis 2:1:1. Die unruhige Basislinie, die weitere schwache Signale erkennen läßt, verhindert eine sichere Auswertung durch Integration. Leider stand zu diesem Zeitpunkt noch keine von der ^{13}C - auf die ^1H -Frequenz umschaltbare NMR-Sonde zur Verfügung, so daß in jedem Fall Analogschlüsse von der einen auf die andere Meßreihe gezogen werden mußten und diese gegebenenfalls mehrmals wiederholt wurden.

Dennoch stimmen die Beobachtungen in den einzelnen Temperaturbereichen erstaunlich gut überein und bestätigen die Annahme, daß bei tiefen Temperaturen variable Antimonpentafluoridaddukte vom Typ $\underline{90} \cdot \text{SbF}_5$ oder $\underline{90} \cdot 2 \text{ SbF}_5$ und auch Komplexe mit mehrkernigen Antimonaten vorliegen können, die u.U. mit Radikalkationen 97 im Gleichgewicht stehen.

Die hohe Selektivität der Reaktion spiegelt die thermodynamische Bevorzugung eines Fünfringkations gegenüber offenkettigen Alternativen wieder. Das zeigt sich auch an weiteren Beispielen (Abschn. 5.1. und 5.2.).

4.4. Vorstufen ohne Abgangsgruppen

4.4.1. 2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien

Es wurde bereits in Abschnitt 4.1. darauf hingewiesen, daß zweifache Oxidation des Tetramethylbutatriens 101 theoretisch zu Dikation 30 führen sollte. 101 wurde auch als Zwischenstufe bei der Ni(O)-katalysierten Radialensynthese postuliert²⁰⁵. Der bemerkenswerten Arbeit von Skattebøl ist die Aufklärung der Bildungsreaktion von 101 zu verdanken, der ein Radikalmechanismus zu Grunde liegt¹⁹⁰. Bei der Reaktion von 69 mit dem doppelten Über-

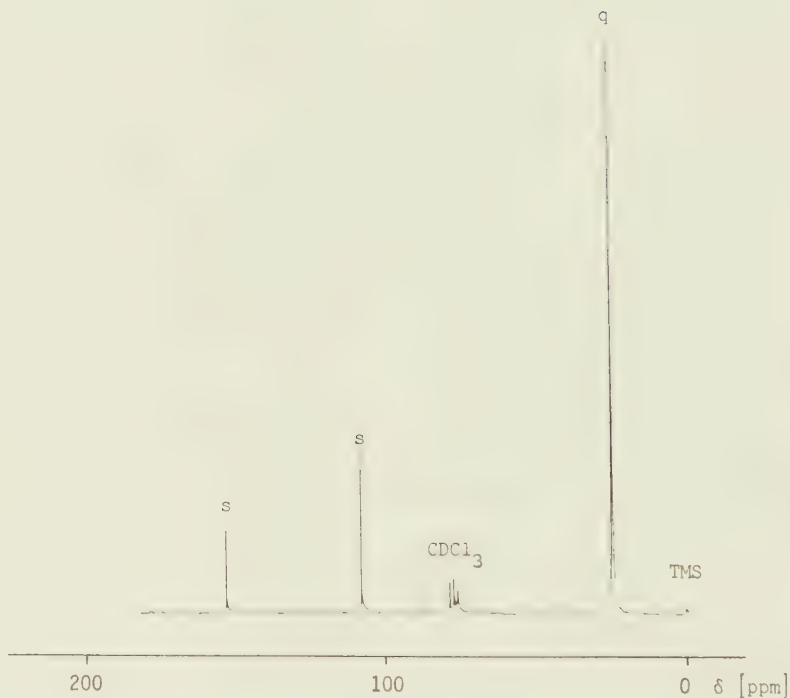
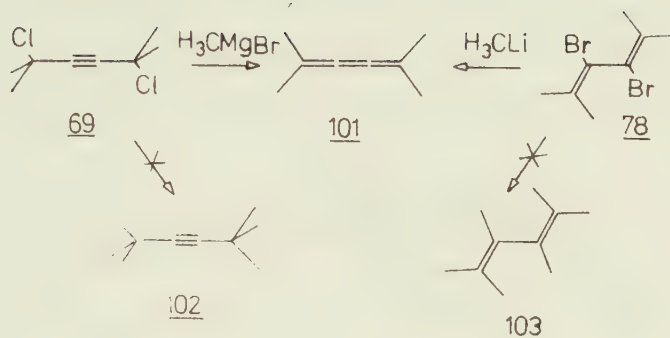


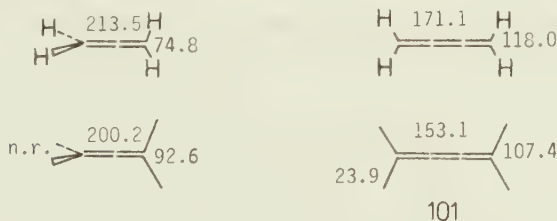
Abb.33 ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz] von 101 in CDCl_3 bei $+22^\circ\text{C}$.

Geringe Anteile von bereits oxidiertem bzw. polymerisiertem Material wurden nicht wiedergegeben.

schoß an Methylmagnesiumbromid entsteht nicht Di-tert-butylacetylen 102, sondern in über 90% Ausbeute das Kumulen 101, eine äußerst sauerstoffempfindliche Verbindung, die sowohl in Lösung als auch in kristalliner



Form an der Luft weiße Oxide von weicher Konsistenz bildet. **101** kann auch durch Reduktion von **78** mit Zn-Puder dargestellt werden. Wir konnten zeigen, daß die Umsetzung von **78** mit Methyllithium nicht Dien **103**, sondern ebenfalls **101** in 95% Ausbeute liefert. Die hohen Ausbeuten beweisen die außerordentliche Selektivität dieser Reaktion. Eine Erhöhung der Zahl aneinandergereihter Doppelbindungen erschwert zunehmend die Isolierung dieser Kumulene, wobei sterisch anspruchsvolle Substituenten in gewissem Maß stabilisierend wirken^{211,212,213}.



Trotz einer Vielzahl bisher synthetisierter substituierter Butatriene wurden die ^{13}C -NMR Daten von **101** in mir bekannten Publikationen nicht angeführt^{214,215} (Abb.33). Verglichen mit Allenen beobachtet man für Butatriene typische Hochfeldverschiebungen der mittleren Kohlenstoffatome^{159,215,216}.

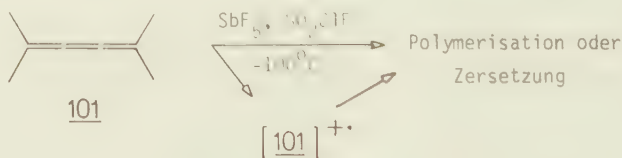
Mittels MO-Theorie und PE-Spektroskopie wurden verschiedene Butatriensys-

tene von Heilbronner untersucht¹¹⁷. Das höchste besetzte Molekularorbital von 101 (D_{2h}) ist qualitativ skizziert. HOMO und LUMO unterscheiden sich in diesem Fall nicht durch die relative Größe ihrer Orbitalkoeffizienten, aber natürlich durch die Zahl der Knotenebenen. Ein Elektrophil greift 101 an



einem der tertiären Kohlenstoffatome unter Ausbildung eines Allenylkations an.

Nach Umsetzung mit Antimonpentafluorid bei -100°C und langsamem Erwärmen liefert jedoch weder das ^{13}C - noch das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum auswertbare Informationen. In beiden Fällen wurden schwache und extrem verbreiterte Signale im Bereich der Methylgruppen erhalten, die sowohl durch Polymerisation als auch durch Bildung von Radikalkationen verursacht werden können. Oberhalb von -60°C verschwinden sogar diese Absorptionen. Daher konnte weder 30 noch 55 beobachtet werden.

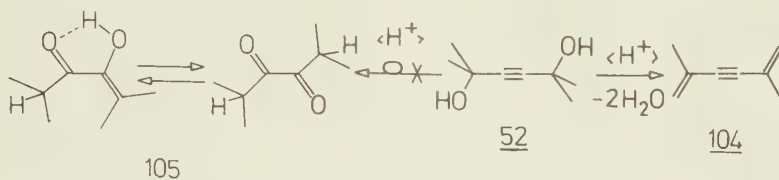


4.4.2. 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien-3-in

Theoretisch möglich ist ebenso die zweifache bzw. einfache Protonierung von 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien-3-in 104 zu 30 bzw. 55. 104 läßt sich aus 52 durch Dehydratisierung mit Toluolsulfonsäurehydrat²¹⁸ oder konzentrier-

ter Phosphorsäure darstellen. Die mögliche Isomerisierung zu 2,5-Dimethylhexan-3,4-dion 105 konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Dienin 104 eignet sich gut, um die analytische Beweiskraft einfacher NMR Kopplungsexperimente zu demonstrieren. In Abb.34 ist das ^1H -breitband-



entkoppelte ^{13}C -NMR Spektrum von 104 dargestellt. Abb.35 zeigt das gated-decoupled ^{13}C -NMR Spektrum derselben Probe, aufgenommen unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur. Das in Dubletts von Dubletts aufgesplante Quartett der beiden Methylgruppen sowie das den Acetylenkohlenstoffen entsprechende Multipllett sind außerdem vergrößert dargestellt. Das C-1-Atom wird durch die beiden geminalen Wasserstoffatome in ein Triplett aufgespalten, das durch die Fernkopplung mit der Methylgruppe in ein Quartett pro Signal unterteilt ist.

Die resultierenden ^{13}C , ^1H -Kopplungskonstanten wurden aus den gemittelten Werten der chemischen Verschiebungen berechnet und können aus technischen Gründen nur mit einer Genauigkeit von ± 0.4 Hz angegeben werden (Tab.15). Die in hoher Konzentration vermessene Substanz erlaubt Aufnahmen mit geringer scan-Zahl, d.h. kurze Aufnahmezeiten.

Derart optimale Bedingungen waren für die Messungen im Supersauren in keinem Fall realisierbar, auch nicht für andere Systeme.

Es wurde versucht, 104 nach drei verschiedenen Verfahren mit magic acid umzusetzen: 1) nach der von Olah und Mitarbeitern beschriebenen Methode, die auf vorsichtigem Vermischen der Probe bei -80°C oder darunter direkt in den ^{13}C - und ^1H -NMR Spektrenglsern beruht³⁸; 2) nach der von Siehl

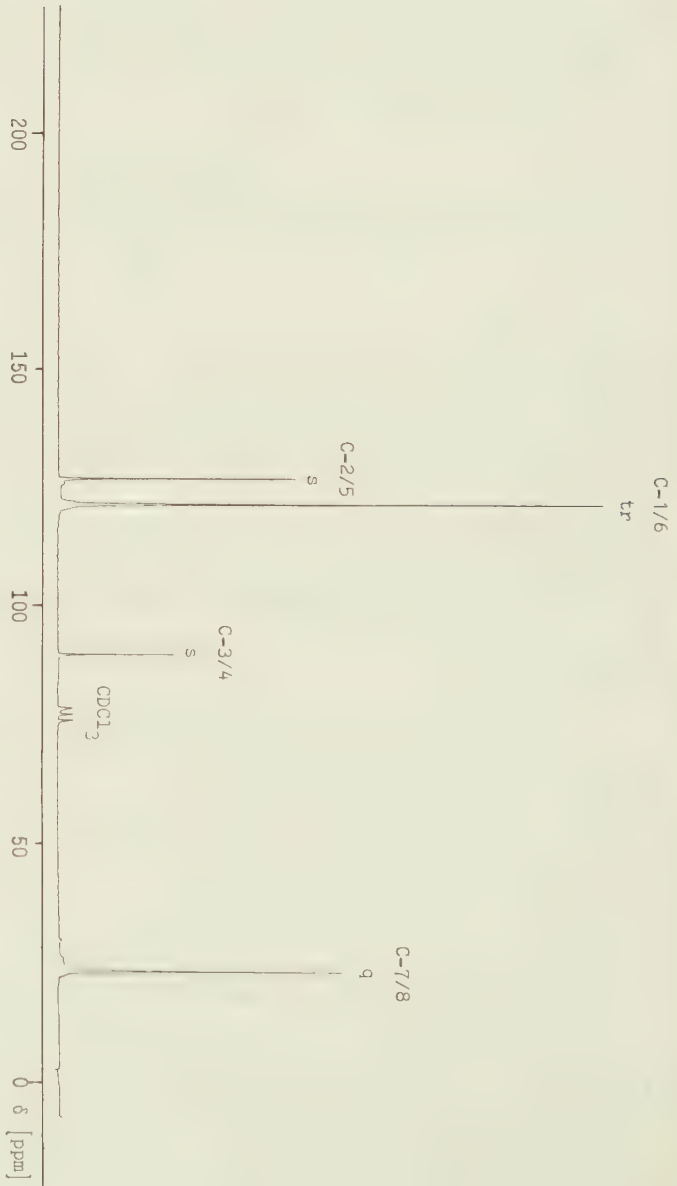


Abb. 34 ^1H -breitbandentkoppeltes 25.14 MHz ^{13}C -NMR Spektrum [500 scans, Pulsbreite 6.0 μsec , Repetitionszeit 2.0 sec] von 1.2 g Dienin 104 in 1.5 ml CDCl_3 bei $+22^\circ\text{C}$. Die ^{13}C -chemische Verschiebung wurde vom mittleren Signal des Lösungsmitteltriplets $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3} = 77.0$ ppm bestimmt und fest gegen TMS angegeben.

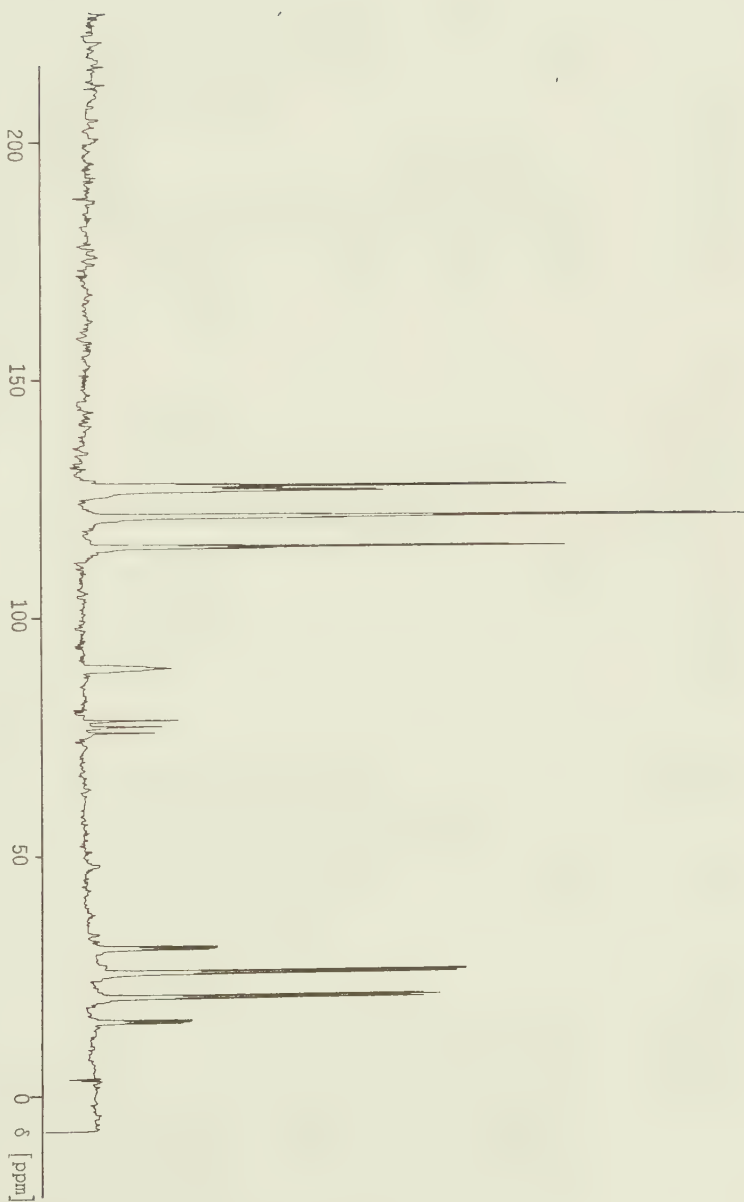
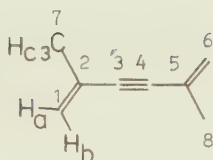


Abb.35 Gated-decoupled 25.14 MHz ^{13}C -NMR Spektrum [850 scans, $\nu(^1\text{H})$ 100 005 600 Hz] von 104. Weitere Erläuterungen siehe Text und Abb.34.



Abb.36 Die hier abgebildeten Ausschnitte aus Abb.35 entsprechen den Methylkohlenstoffatomen C-7 und C-8 bei 23.1 ppm (unten) und den Acetylenkohlenstoffatomen C-3 und C-4 bei 89.4 ppm (links oben).



$n_{J_{CH}}$	C-1	C-2	C-3	C-7
H _a	159.2(1)	± (2)	4.5(3)	6.5(3)
H _b	159.2(1)	± (2)	± (3)	10.4(3)
H _c	5.9(3)	6.1(2)	8.9(3)	128.0(1)

Tab.15 $^{13}C, ^1H$ -Kopplungskonstanten $n_{J_{CH}}$ in Hz [± 0.4 Hz] von 104

(Abb.35). Die jeweiligen Werte für n , die Zahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen, ist in Klammern angeführt.

Die maximale Auflösung des JEOL-EC-100 FT-NMR Spektrometers beträgt bei 6250 Hz Gesamtbreite des Spektrums 0.76 Hz;

Speicherkapazität 16 K, $\pm n_{J_{CH}} \leq 0.8$ Hz.

beschriebenen⁷³ und von Schötz modifizierten Methode, mit der in einem eigens angefertigten Kolben die Reagenslösung durch einen Mikrorührmotor während der Zugabe kleiner Mengen vorgekühlter Substanz bei tiefer Temperatur intensiv durchmischt werden kann^{39 §}; 3) nach dem von Saunders entwickelten Verfahren unter Verwendung der Molekularstrahlapparatur⁷¹ (Abschn.2.2.).

In keinem Fall konnten signifikante ^{13}C -NMR Signale im Temperaturbereich von -110 bis $-10^{\circ}C$ gefunden werden. Die säurekatalysierte Polymerisation dieser Verbindung schreitet demnach zu schnell voran, um einen nennenswerten Anteil monomerer Kationen zu gewährleisten. Methode (3) bedarf zudem einer Modifikation, da der magic acid Komplex $H^+FO_2SOSbF_5^-$ im Hochvakuum

§ ich danke Karl Schötz für die Ausführung dieses Versuchs.

weniger flüchtig ist als die Einzelkomponenten und in diese zerfällt. Um vor allem unkontrolliertes Überdestillieren von HSO_3F zu verhindern, wäre gleichzeitiges Sublimieren bzw. Verdampfen aller Einzelkomponenten nötig, was nur sehr schwierig zu kontrollieren ist. Auch die Vorlage der flüchtigeren Komponente HSO_3F in Lösungsmittelmatrix ist problematisch.

Aus 104 ließ sich ebenso wie aus 101 weder Dikation 30 noch Kation 55 generieren.

4.5. MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 4.

Dikation 30 wurde bereits in Abschn. 2.5. zusammen mit 20 und 29 besprochen. In diesem Abschnitt werden mit Ausnahme von Antimonorganylen weitere im Supersauren beobachtete Systeme einschließlich möglicher alternativer Strukturen behandelt.

Dikation 53 muß auf Grund seiner chemischen Verschiebungen als doppelt protoniertes Dioxol^{30} aufgefaßt werden und sollte deshalb kaum das von 30 gezeigte Verhalten anstreben und seine Hydroxoniumgruppen entsprechend orthogonal anordnen. Der berechnete Diederwinkel zwischen beiden Sauerstoffatomen beträgt bei vollständiger Optimierung 158.9° und deshalb kann eine gegenseitige Abstoßung der beiden positiven Ladungen durch das konjugierte π -p-System nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Das umgelagerte Dikation 57 ist, falls man das C_4 -Grundgerüst planar hält, leicht verdrillt. Der Diederwinkel zwischen den beiden durch die Isopropyleneinheiten aufgespannten Ebenen beträgt 55.3° , die Ebenen, die durch die beiden mittleren Kohlenstoffatome und die jeweiligen Sauerstoffatome gebildet werden, sind 152.5° zueinander geneigt.

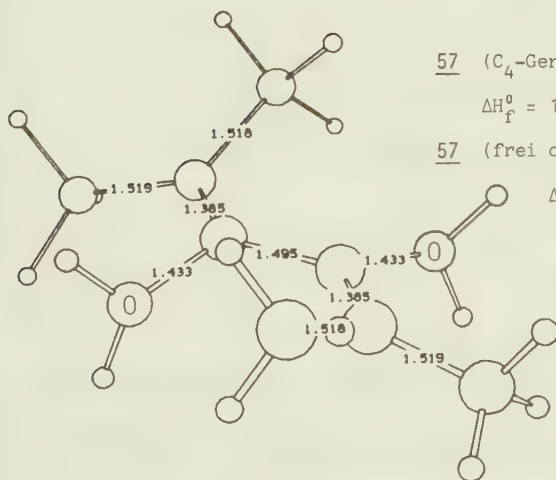
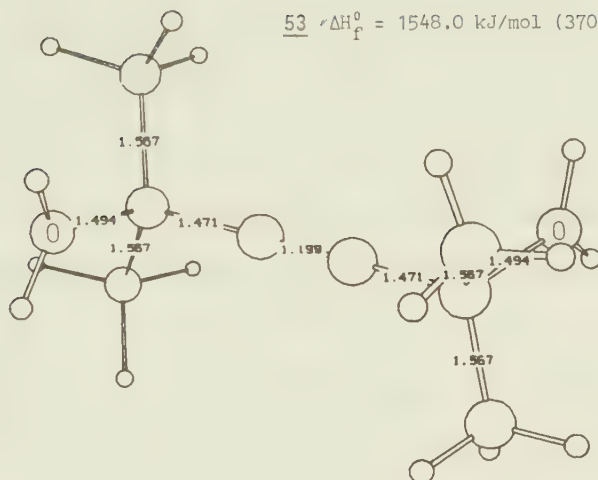
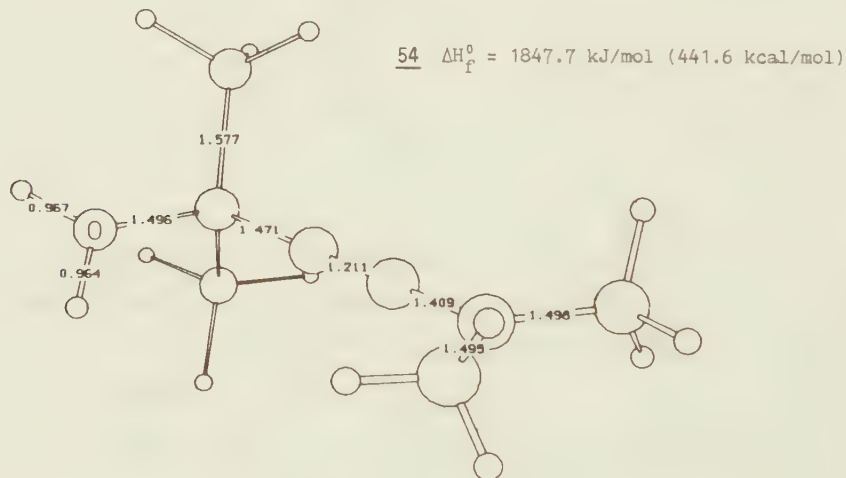


Abb.37 MNDO-optimierte Strukturen der Dikationen 53 und 57 (planar). Die CC- und CO-Bindungslängen sind jeweils in Å angegeben.

Hier ergibt sich ein MNDO-spezifisches Problem. MNDO versagt bei der Strukturbestimmung konjugierter Doppelbindungen wie sie in Butadien auftreten. Man erhält immer verdrehte Strukturen²¹⁹. Ebenso ergibt sich für 1,2-Diketone keine Konjugation. Im Fall von Dikation 57 erwartet man ohnehin eine Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander, um der Abstoßung der beiden positiven Ladungen entgegenzuwirken. Bei freier Optimierung sinkt der ΔH_f^0 -Wert von 57 um 33.2 kJ/mol (7.9 kcal/mol) unter den

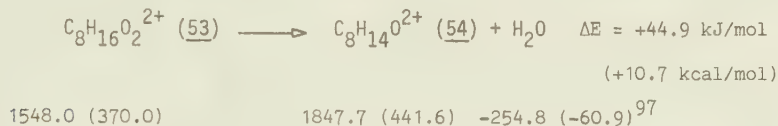


von 53, wobei man berücksichtigen muß, daß MNDO die Energien von Dreifachbindungen um 10-40 kJ/mol unterschätzt, und daher der Wert für 53 eher höher anzusetzen ist⁹⁷.

Experimentell läßt sich die Barriere der Umlagerung von 53 zu 57 auf ca. 40 kJ/mol schätzen. Bei gebotener Vorsicht kann das MNDO-Ergebnis als Bestätigung der experimentellen Beobachtungen angesehen werden.

Ein direkter Vergleich der Standardbildungsenthalpien von 54 und 53 bzw.

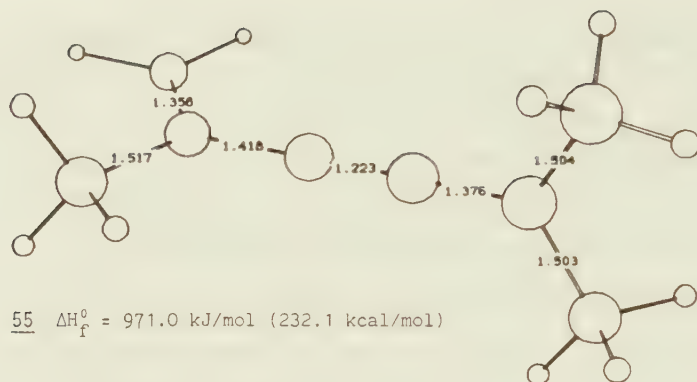
57 ist nicht möglich, die einzelnen Stabilitäten lassen sich jedoch durch Aufstellen einer isodesmischen Gleichung abschätzen.



Die Abspaltung eines Moleküls H_2O aus 53 unter Bildung von 54 ist demnach ein endothermer Prozeß und erfordert Energie. Die einfache Erklärung dafür ist, daß in 54 die positiven Ladungen näher benachbart sind und somit die gegenseitige Abstoßung ansteigt. ΔE muß über der aus dem Temperaturverhalten ermittelten Umlagerungsbarriere von 53 zu 57 liegen, da dieser Prozeß sonst nicht beobachtbar wäre.

In magic acid liegt dagegen ausschließlich 54 bei tiefen Temperaturen vor. In welchem Ausmaß der Angriff eines SbF_5 -Moleküls, Komplexbildungen oder Ionenpaarbildung, Folgereaktionen des sofort entstehenden Hydroxoniumions oder einfach die größere Acidität des Mediums ausschlaggebend sind, bleibt zu klären.

Ein anderes Phänomen ist die Äquivalenz der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Signale für die beiden vicinalen Methylgruppen in 55. Da ein beträchtlicher Anteil der positiven Ladung in den exo-Methylenteil delokalisiert, ist entweder eine niedrige Rotationsbarriere ($\Delta G^\ddagger \leq 35 \text{ kJ/mol}$ ($\sim 8 \text{ kcal/mol}$)) im Molekül vorhanden, oder eine in beiden Methylgruppen nahezu identische Ladungsdichte notwendig. Beide Fragen lassen sich durch MNDO Rechnungen klären. Ein Vergleich der Standardbildungsenthalpien von 55 in der Übergangskonformation ($\Delta H_f^0 = 971.0 \text{ kJ/mol}$ (232.1 kcal/mol)) und im Grundzustand ($\Delta H_f^0 = 950.6 \text{ kJ/mol}$ (227.2 kcal/mol)) zeigt, daß die Rotationsbarriere niedrig genug ist, um den schnellen Austausch der Methylgruppen zu erlauben. Zudem beträgt die berechnete Ladung an den entspre-



55 $\Delta H_f^\circ = 971.0 \text{ kJ/mol}$ (232.1 kcal/mol)

Abb.38 MNDO-optimierte Übergangskonformation von Kation 55 .

chenden Kohlenstoffatomen im Grundzustand -0.0172 bzw. $-0.0153 e^{220}$, d.h., daß nur ein Unterschied von 2/1000 Elementarladungen zu erwarten wäre, was sich spektroskopisch nicht mehr beobachten läßt.

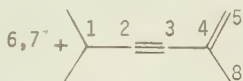
In diesem Zusammenhang muß noch einmal auf die bereits in Abschnitt 4.2.1. erwähnte Berechnung der positiven Ladungen an Hand der ^{13}C -chemischen Verschiebungen eingegangen werden. Das von O'Brien entwickelte Konzept⁷⁹ geht von Gl.11 aus

$$\delta_{av} = 289.5 - 156.3 \rho_{av} \quad (11)$$

und gilt nur zur Berechnung von π -Elektronendichten. Bezogen auf das jeweilige Kohlenstoffatom läßt sich δ_{av} , das Mittel der ^{13}C -chemischen Verschiebungen, durch δ_C ersetzen, der jeweiligen ^{13}C -chemischen Verschiebung in ppm, und ρ_{av} durch ρ_C , der Ladungsdichte am betrachteten π -p-Kohlenstoffatom. Umformung mit $\rho_C = 1 - \rho_C^+$ ergibt Gl.12

$$\rho_C^+ = \frac{\delta_C - 133.2}{156.3} \quad (12)$$

aus der sich sowohl für Carbeniumionen als auch für Carbanionen direkt die Partialladung ρ_C^+ am tetravalenten Kohlenstoffatom abschätzen läßt. Allerdings weist O'Brien ausdrücklich darauf hin, daß die in Gl.11 aufgestellte Korrelation von δ_{av} mit ρ_{av} für alkylsubstituierte Allyl-, Pentadienyl- oder Benzylianionen und damit auch für entsprechende Kationen ohne Berücksichtigung der Substituenteneffekte nur mit Einschränkungen gilt.



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
$^{13}\text{C-NMR}$ shifts [ppm]	246.4	120.3	203.3	133.5	160.8	40.4	40.4	21.0
ρ_C^+ (Gl.12)	0.7242	-0.0825	0.448	0.0019	0.1766	-	-	-
MNDO- Ladung	0.3450	-0.2753	0.2603	-0.1669	0.1934	-0.0172	-0.0153	0.0700

Tab.16 Die aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen ermittelte Gesamtladung von 55 beträgt $\Sigma \rho_C^+ = 1.2682 e^{220}$, nach MNDO sind 0.3565 Elementarladungen über das π -p-Kohlenstoffgerüst verteilt.

Entsprechend der Auswertung von Tab.16 erhält man auch durch Einsetzen von $\delta_{av} = 172.86$ (ppm) in Gl.11 $\rho_{av} = 0.746257$ und daraus durch Umrechnen $(1 - \rho_{av}) \cdot 5 = 1.2687 e$, d.h. eine Überschätzung der positiven Ladung in 55. Treten Heteroatome auf, läßt sich diese Methode selbstverständlich nicht anwenden.

Als wesentlich komplizierter stellte sich die Strukturanalyse der umgesetzten Dihalogenide heraus. Wie bereits in Abschn.4.3.1. erwähnt, ist ein Fluoroniumion nicht zu stabilen Verbrückungen befähigt, während die Eignung vom Chloratom über das Brom- zum Iodatome zunimmt. Ungeachtet der experimentellen Einschränkungen wurden für alle vier Halogene MNDO-Rechnungen ausgeführt, um das Konzept einer möglichen doppelten Verbrückung der ent-



Halogen X	Struktur A				Struktur B				ΔH_f° kJ/mol (kcal/mol)	
	a	b	α	β	a	b	α	β		
F	-	1.69	1.65	64.2	115.0	2.39	1.32	114.2	119.2	1773.0 (423.8)
Cl	<u>73</u>	1.74	1.74	64.2	115.0	2.67	1.74	110.9	121.4	2046.3 (489.1)
Br	<u>82</u>	1.81	1.85	64.2	115.0	2.73	1.88	110.4	121.9	2099.7 (501.9)
I	<u>95</u>	1.91	2.00	64.2	115.0	2.88	1.99	110.9	124.5	2177.9 (520.5)

Tab. 17 XC-Atomabstände (δ) und XCC-Bindungswinkel (Grad) vor (A) und nach MNDO-Optimierung (B) von "doppelt haloniumverbrückten" Tetramethylbutatriendikationen. Das syn-Isomer zu 73 "öffnet" ebenfalls zu einer Struktur B entsprechenden Anordnung ($\Delta H_f^\circ = 2084.0$ kJ/mol (498.1 kcal/mol)).

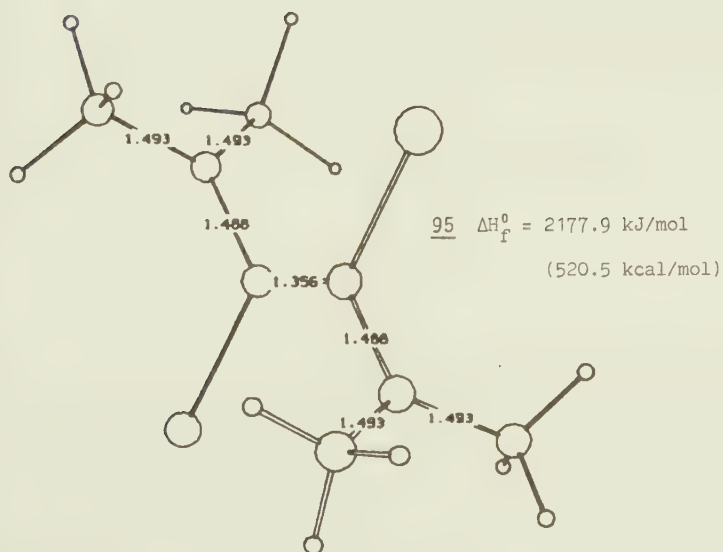
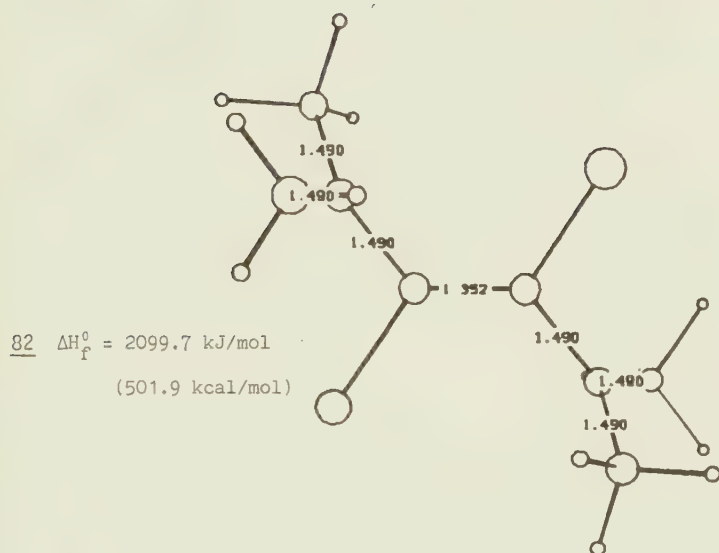
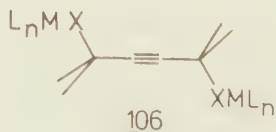


Abb.39 MNDO-optimierte Strukturen der Dikationen 82 und 95. Die CC-Bindungs-längen sind in Å [10^{-10}m] angegeben.

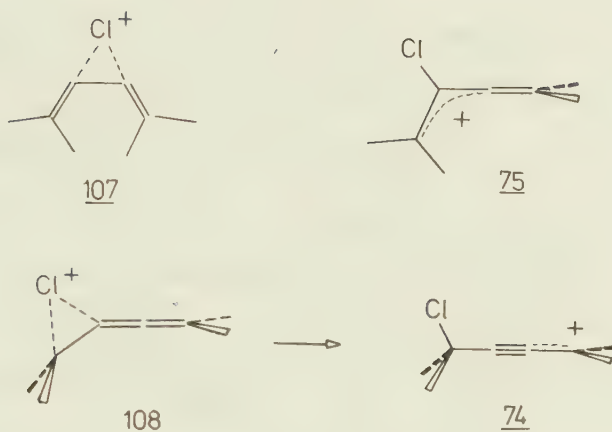
sprechenden Dikationen zu prüfen. Es wurde immer von Anordnungen ausgegangen, die einer denkbaren überbrückten Struktur nahekamen. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse dargestellt. Die berechneten Partialladungen betragen -0.1077 (F), 0.0724 (Cl), 0.1654 (Br) und 0.3264 (I) e an dem jeweiligen Halogen, was die Reihenfolge der Elektronegativitäten widerspiegelt. Entsprechend umgekehrt sollten sich die Partialladungen an den tertiären Kohlenstoffatomen verhalten, die analoge Reihe 0.4202 , 0.4405 , 0.4367 und 0.4182 e/Atom zeigt jedoch, daß hier die Möglichkeit zur Unterbringung positiver Ladung bereits ausgeschöpft ist und eine Verteilung auf die übrigen Atome im Molekül erfolgt.

Schenkt man diesen Ergebnissen Vertrauen und vergleicht die experimentellen Daten mit den zugehörigen MNDO-Ladungsdichten, wie es am Beispiel von 55 gezeigt wurde (Tab. 16), dann müssen doppelt haloniumverbrückte Dikationen im Fall der beobachteten Spezies ausgeschlossen werden, da die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen zu stark zu einem Feld tendieren.



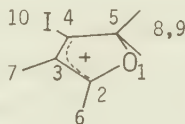
Auch die Annahme, daß ein Antimonhalogenkomplex 106 gebildet werden könnte, liefert m.E. keine gute Erklärung, weil diesem Modell die ungewöhnliche Stabilität der beobachteten Spezies widerspricht.

Auch die Stabilitäten verschiedener Konfigurationen möglicher Monokationen wurden am Beispiel der Chloroniumionen 107 und 108 und des entsprechenden Allenyl- bzw. Enallylkations mit Hilfe von MNDO Rechnungen abgeschätzt. An 107 bestand insofern Interesse, weil eine schnelle Equilibrierung der



Methylgruppen Strukturen vom Typ 72 oder 73 vortäuschen könnte. 107 stellt ein Minimum auf der Energiehyperfläche dar, liegt aber mit $\Delta H_F^0 = 943.3 \text{ kJ/mol}$ (225.5 kcal/mol) merklich ungünstiger als das Enallylkation 75 mit $\Delta H_F^0 = 853.9 \text{ kJ/mol}$ (204.1 kcal/mol), zu dem es leicht umlagern kann. 108 geht bei freier Optimierung direkt in 74 über, das mit $\Delta H_F^0 = 880.0 \text{ kJ/mol}$ (210.3 kcal/mol) nur etwas ungünstiger als 75 berechnet wird.

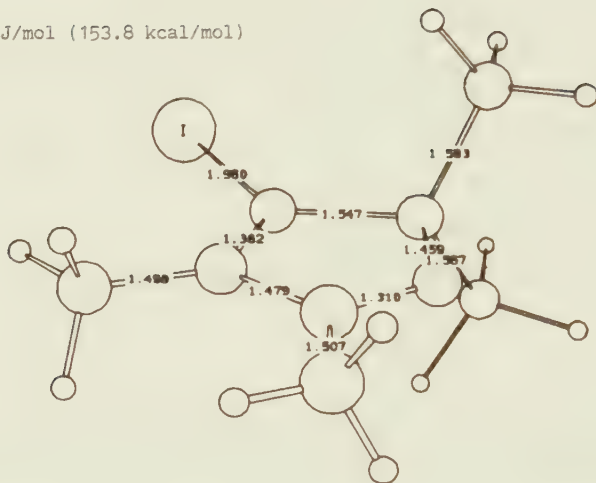
Die hier angestellten Überlegungen stehen im Einklang mit der Interpretation der ^{13}C -NMR Spektren.



Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^{13}C -NMR shifts [ppm]	-	214.4	164.4	145.0	113.8	19.5	12.3	22.9	22.9	-
MNDO-Ladung	-0.125	0.339	-0.142	-0.182	0.061	0.013	0.065	0.035	0.037	0.302

Tab.18 Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit den nach MNDO berechneten Partialladungen (net atomic charges) [e] von 98.

98 $\Delta H_f^0 = 643.5 \text{ kJ/mol (153.8 kcal/mol)}$



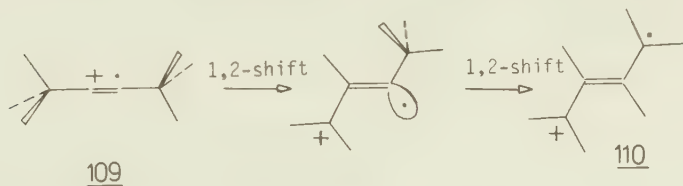
Zum Abschluß dieses Kapitels sei darauf hingewiesen, daß die für 98 vorgeschlagene cyclische Struktur nach MNDO-Berechnungen einen ausgesprochen günstigen Wert für die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 aufweist. Aus Tabelle 18 läßt sich entnehmen, daß die positive Ladung im wesentlichen auf das dem Sauerstoff benachbarte Kohlenstoffatom des Allylteils und das Iodatome verteilt sein sollte. Ein Vergleich der MNDO-Partialladungen mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen ist dagegen weder qualitativ noch quantitativ möglich, weil abhängig von Hybridisierung und Substitution verschiedene Kriterien zu berücksichtigen sind.

Da die MNDO-Programme keine Parametrisierung für Antimon enthalten, mußte auf entsprechende Berechnungen von Antimonorganen verzichtet werden.

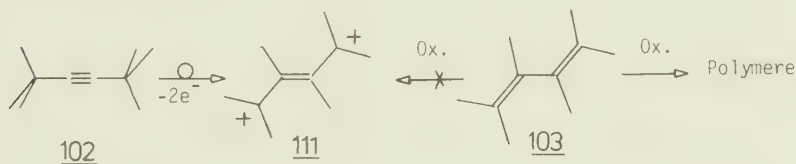
5. Wege zur Darstellung von Derivaten des Butadiendikations

5.1. Mehrfache 1,2-Methylgruppenverschiebungen

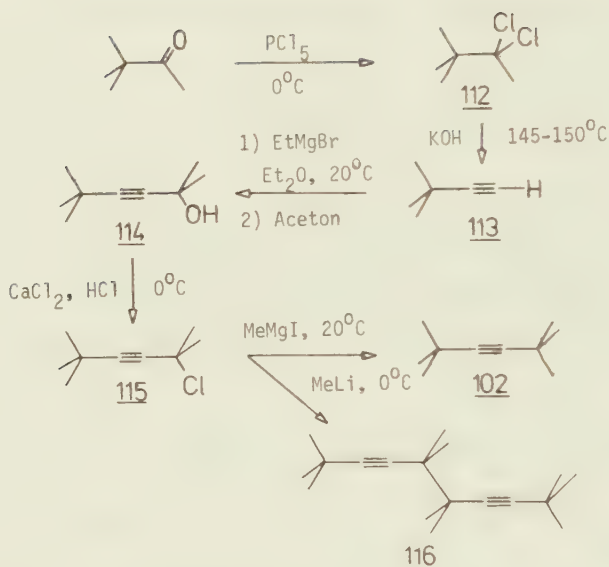
1,2-Alkylgruppenverschiebungen sind in der Carbokationenchemie bereits lange bekannt (Wagner-Meerwein-Umlagerungen)^{102,166,221}. Parallel zu unserer Studie wurde im Arbeitskreis von A.G.Davies die Isomerisierung des Di-tert-butylacetylenradikalkations 109 zum 2,3,4,5-Tetramethylhexa-2,4-



dienradikalkation 110 untersucht²²². Dieser zufällig entdeckte und als für Radikalkationen neu bezeichneter Prozeß stellt auf dem Gebiet der Kationenchemie den Normalfall dar und wurde von uns dafür ausgewählt, aus 102



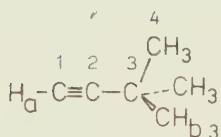
durch zweifache Oxidation das Dikation 111 zu generieren, das unter den alkylsubstituierten Vertretern die maximal mögliche Zahl von sechs Substituenten aufweisen würde und damit als geeignetstes Beispiel für diese Substanzklasse erschien. Dagegen birgt die Verwendung von Systemen vom Typ 103²²³ stets die Gefahr der schnellen Polymerisation in sich, wie wir in den Abschnitten 4.4.1. und 4.4.2. gezeigt haben. Di-tert-butylacetylen 102 kann nach in der Literatur beschriebenen Verfahren über fünf Stufen



Schema 10

ausgehend von 3,3-Dimethylhexan-2-on (Finaklon) synthetisiert werden^{189, 224}. Auch die Lewisäure-katalysierte Umsetzung von *Fis*-trimethylsilylacetylen mit *tert*-Butylchlorid zu 102 ist möglich^{225, 226}.

Das auf dem ersten Weg erhaltene *tert*-Butylacetylen 113, das an geeigneten Übergangsmetallkomplexen zum Fulvenderivat trimerisiert werden kann²²⁷ und auch als tetrameres Lithiumderivat in Lösung bekannt ist²²⁸, bietet die Möglichkeit an, die Abhängigkeit des Wertes der ^{13}C , ^1H -Spin-Spin-Kopplungskonstanten 1J vom *s*-Charakter der CH-Bindung zu demonstrieren. Durch die Studien von Muller und Shoolery wurde gezeigt, daß der Fermi-Kontaktterm entscheidend für die Größe der Kopplungskonstanten ist^{229, 230}. Der prozentuale *s*-Anteil der Hybridorbitale läßt sich linear mit den Zahlenwerten für $^1J_{\text{CH}}$ korrelieren: "*s*" 500 (1/1), *sp* 250 (1/2), *sp*² 167 (1/3), *sp*³ 125 (1/4).



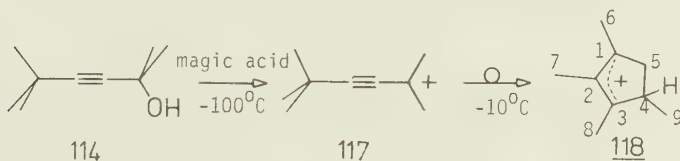
$n_{\text{J}_{\text{CH}}}$	C-1	C-2	C-3	C-4
H _a	247.1(1)	48.3(2)	27.2(3)	±
H _b	±	5.1(3)	3.8(2)	127.4(1)/ 4.2(3)

Tab.19 ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten $n_{\text{J}_{\text{CH}}}$ von 113 in Hz (± 0.4 Hz);

Zur Erläuterung siehe Legende von Tab.15.

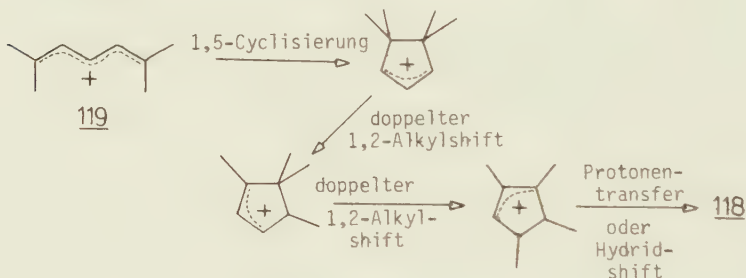
Der Wert dieser Methode liegt darin, Hybridisierungen von Kohlenstoffatomen experimentell bestimmen zu können, die nicht ohne weiteres aus der Struktur abzuleiten sind, wie z.B. im Cyclopropan. Der von Muller ermittelte Wert für $^1\text{J}_{\text{CH}}$ des sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms in Propin von 248 Hz weicht nur geringfügig von dem für 113 gemessenen ab (Tab.19)²²⁹. Auch die ^{13}C , ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Acetylderivaten wurden in jüngster Zeit intensiv untersucht²³¹. Der analytische Nutzen der Methode spiegelt sich in der steigenden Zahl von Publikationen auf diesem Gebiet²³²⁻²³⁵ und der Weiterentwicklung moderner Pulsfolgen²³⁶ wieder.

Alkohol 114 stellt wie Alkinylchlorid 115 einen geeigneten Vorläufer für das 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ylkation 117 dar. Das ^{13}C -NMR Spektrum von



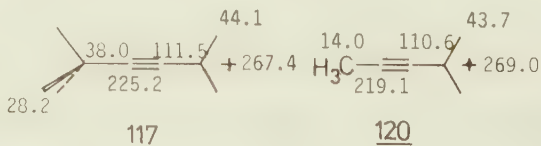
117 kann zum Nachweis möglicher Fragmentierungsprozesse bei der Generierung von Dikation 111 herangezogen werden, wobei über die Zwischenstufe 109 theoretisch auch 117 entstehen könnte.

117, das unter Standardbedingungen generiert wurde, lagert sich bei Erwärmen der Lösung auf -10°C selektiv in das 1,2,3,4-Tetramethylcyclopent-2-en-1-ylkation 118 um, das ebenso aus 119 durch 1,5-Cyclisierung



und eine Kaskade von Methylverschiebungen erhalten wird²³⁷. In beiden Fällen ist die thermodynamische Stabilität des Endprodukts ausschlaggebend²³⁸. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale zu 118 wurde auf Grund der Multiplizitäten getroffen, das Spektrum zeigt neun Signale (δ in ppm gegen TMS_{ext}): 247.4, C-1; 243.1, C-3; 154.9, C-2; 54.8, C-5; 53.1, C-4; 24.3, C-6; 23.1, C-8; 16.3, C-9, 10.1, C-7 (118).

Bei einem Vergleich von 117 mit dem bekannten Kation 120²³⁹ fällt der geringe Einfluß der Alkylsubstituenten auf die Elektronendichteverteilung im jeweiligen Allenylteil dieser Verbindungen auf.



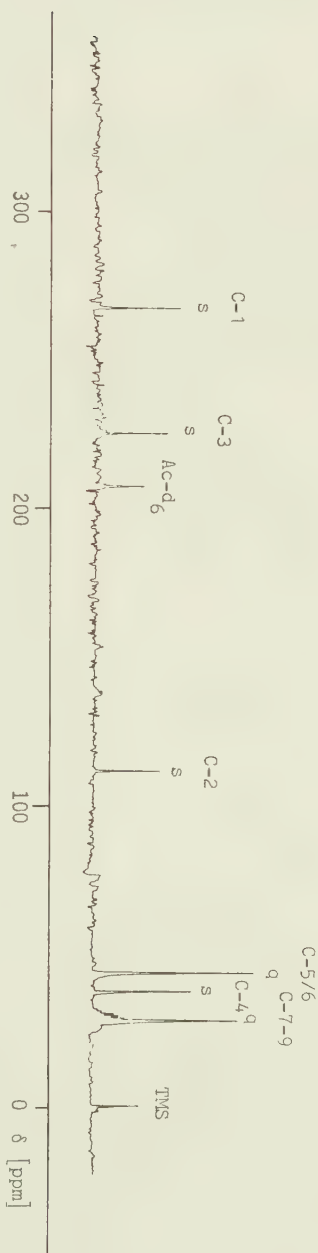


Abb. 40 Bei -95°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz, 1200 scans, Pulsbreite 7.0 μsec , Repetitionszeit 2.1 sec] von Allenylkation 117 in magic acid/ SO_2ClF . Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind auf externes TMS (Kapillare, 1:1 Volumenteile TMS/Aceton-d₆) bezogen.

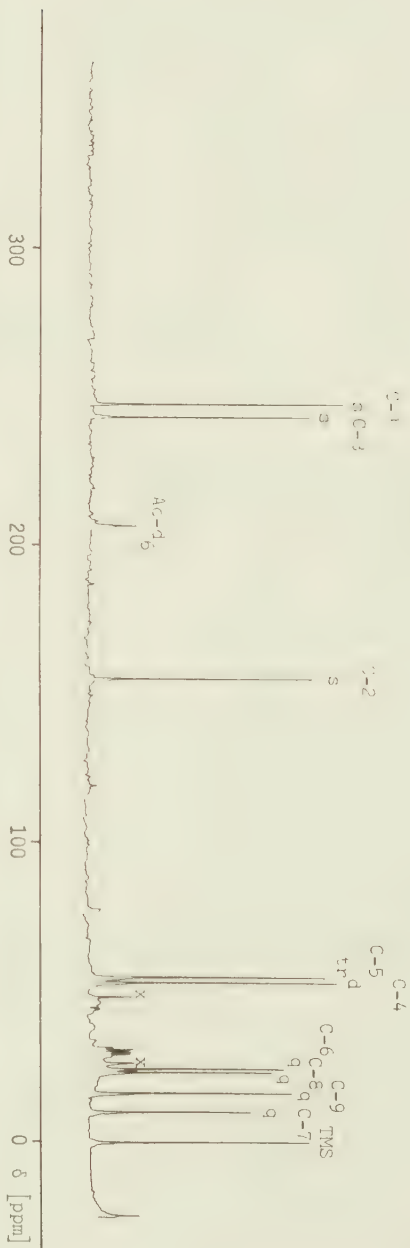


Abb. 4: Bei -70°C aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum [5,74 MHz, 200 scans, Pulsbreite 10 μsec , Repetitionszeit 2,1 sec] von aus 117 (Abb. 40) bei -10°C durch Erhitzen entstandenen Kation 118. Wegen des ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnisses und der geringen Triaxialität der Referenzsignale bei der Auflagerungstemperatur mußte das Spektrum bei tieferer Temperatur aufgenommen werden. Die mit x gekennzeichneten Signale konnten nicht identifiziert werden.

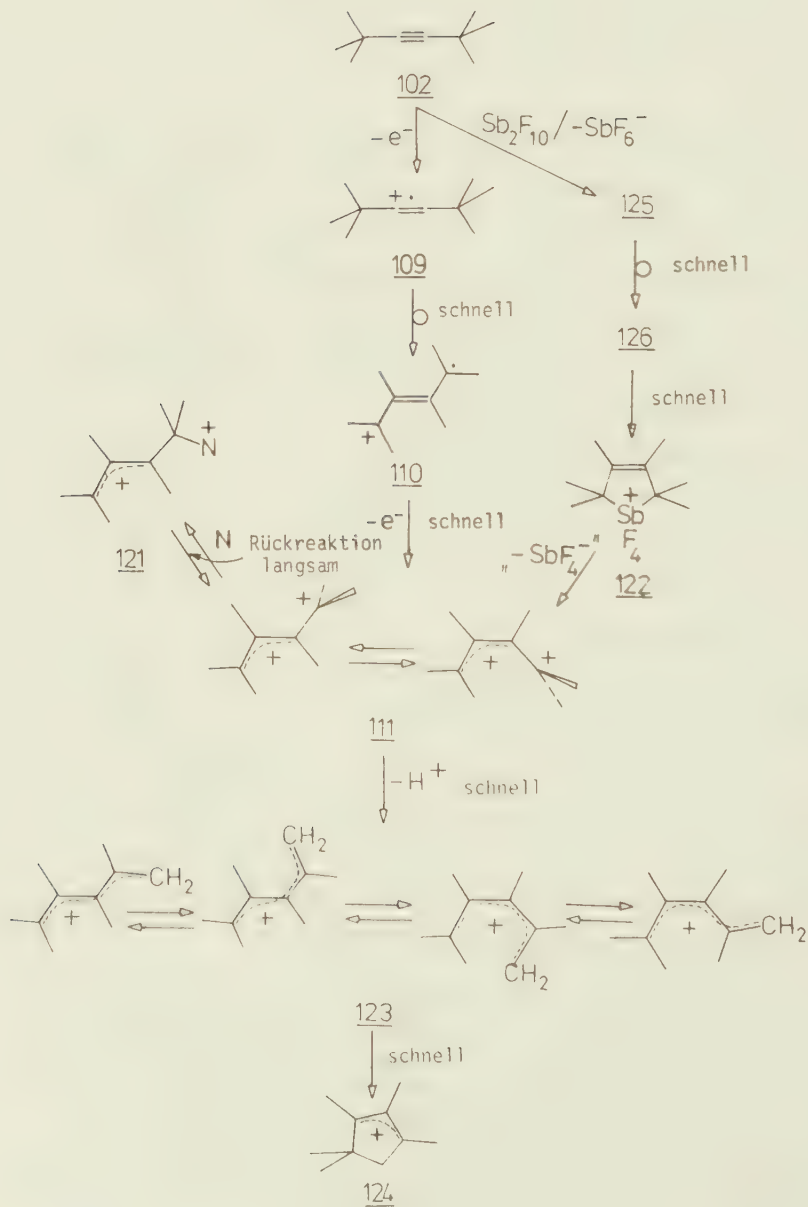
5.2. Cyclisierungs- und Deprotonierungsmechanismen zur Stabilisierung positiv geladener Systeme

Unter Standardbedingungen wurde Di-tert-butylacetylen 102 mit Antimonpentafluorid bei -110°C umgesetzt, um durch Abgabe von zwei Elektronen und mehrere Methylgruppenverschiebungen das permethylierte Butadiendikation 111 zu erzeugen. 111 läßt sich als extrem destabilisiertes Allylkation betrachten⁴⁴. Würde es in C_{2h} -Symmetrie vorliegen, dann müßten zwei Allyleinheiten ineinandergreifen. Die Drehung einer Isopropyliumgruppe um 90° vermindert diese ungünstige Wechselwirkung (C_1).

Abspaltung eines Protons führt zu 123 und stellt einen noch wirkungsvolleren Mechanismus dar, um ungünstig benachbarte Ladungen voneinander zu trennen. Ein entsprechendes Rotamer von 123 kann dann zu 124 cyclisieren, dem thermodynamischen Endprodukt dieser Reaktion. Der Reaktionsablauf ist in Schema 11 wiedergegeben.

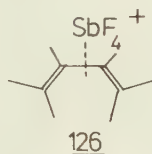
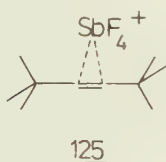
Weder Dikation 111 noch Kation 123 werden jedoch beobachtet. So fehlen in den ^{13}C -NMR Spektren entsprechende Absorptionen ab 250 ppm zu tieferem Feld und auch die ^1H -NMR Spektren weisen ab 3.5 ppm zu tieferem Feld weder Signale für Methylgruppen noch für die zu erwartenden exo-Methylengruppen auf. Dagegen läßt sich das stabile 1,2,3,4,4-Pentamethylcyclopent-2-enylkation 124 auch bei sehr schonender Generierung bereits bei tiefen Temperaturen im Reaktionsgemisch nachweisen (Abb.42 und 43).

Das ^{13}C -NMR Spektrum bei -95°C zeigt vier auffallend intensive Signale neben denen von Kation 124 und einer weiteren Verbindung. Zwei treten im typischen "Doppelbindungsereich" bei 133.7 und 125.6 ppm auf, die anderen bei 30.2 und 12.8 ppm in der Region der Methylgruppen. Das off-resonance ^{13}C -NMR Spektrum weist die Tieffeldsignale als Singulett, die Hochfeldsignale als Quartett aus. Bezeichnenderweise erhält man durch Erwärmen der



Schema 11

Reaktionsmischung auf 0°C ein Spektrum, das nur eine einzige Spezies enthält, Kation 124. Bei dieser Temperatur sind vier starke Methylkohlenstoffsignale sichtbar, bei 24.6, 24.0, 21.3 und 9.8 ppm, bezogen auf externes TMS. Das Intensitätsverhältnis dieser Quartetts beträgt 3:1:1:1, d.h., daß die beiden äquivalenten Methylgruppen in 124 etwas besser relaxieren als die drei übrigen. Das Kohlenstoffgerüst des Rings tritt dagegen erst bei erneuter Abkühlung auf -80°C eindeutig hervor. Bei dieser Temperatur fallen jedoch die Verschiebungen von zwei Methylkohlenstoffsignalen zusammen, und man beobachtet nur drei Signale bei 24.3, 21.4 und 9.8 ppm (Abb.43).



Ob die in Schema 11 dargestellte Reaktionsfolge über die Radikalkationen 109 und 110 verlaufen kann, konnte nicht nachgewiesen werden, da diese Spezies nur sehr kurzlebig sein sollten. Wahrscheinlicher ist ein π -Komplex von 102 mit " SbF_4^+ ", 125 als einleitender Schritt, bei dem ein Fluoridion freigesetzt werden kann. In der Sphäre des Antimonmetalls findet die Umlagerung zu einer dem Butadien-Eisentricarbonyl-Komplex entsprechenden Verbindung 126 statt, die sehr schnell in das stabilere Konstitutionsisomere, das Δ^3 -Stiboleniumkation 122 übergeht. 122 ist dann in der Lage, mit

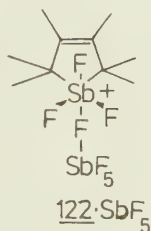
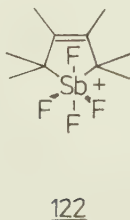




Abb. 42 Bei -55°C gemessenes ^{13}C -NMR Spektrum [25,14 MHz, 300° scans, FID-Zeit 5,7 sec, Relaxationszeit 1,0 sec] einer Mischung von 102 mit dem ca. achtfachen Überschuß an 122 in CDCl_3 . Die mit Multiplizitäten bezeichneten Signale wurden dem Antimonorganyl 122 zugeordnet, die mit ψ bezeichneten Signale entsprechen dem Kation 124, das in Abb. 43 gezeigt ist. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind von der externen Referenzsubstanz Dimethyläther auf externes TMS umgerechnet.

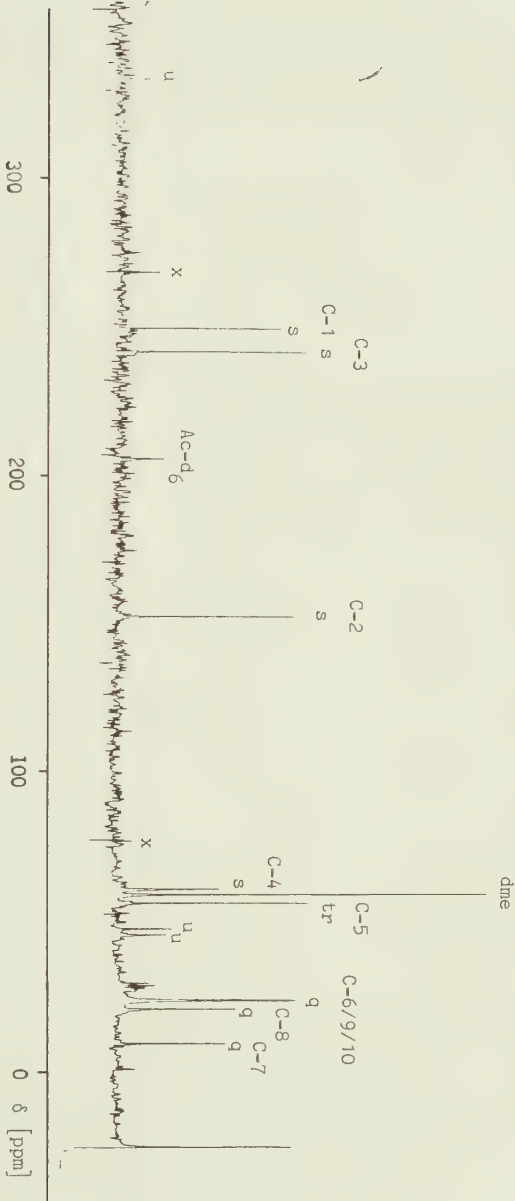
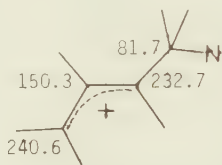


Abb. 43 Bei -80°C aufgenommenes ^{13}C -NMR Spektrum [25.14 MHz, 2050 scans] einer zuvor von -95°C auf 0°C erwärmten und erneut abgekühlten Mischung aus 102 und SbF_5 , aus der quantitativ Kation 124 (ψ , Abb. 42) entsteht, in SO_2ClF . Die mit u markierten schwachen Signale konnten nicht identifiziert werden und treten bei verschiedenen Temperaturen unabhängig voneinander auf; eine elektronische Störfrequenz wurde mit x gekennzeichnet. Zur Diskussion siehe Text und Tab. 20.

einem oder zwei weiteren Molekülen Antimonpentafluorid Addukte der Art 122 SbF_5 bzw. 122 2SbF_5 zu bilden. Ein Hinweis auf diese Strukturen könnte das Singulett bei 132.8 ppm in unmittelbarer Nähe des C-1/4-Kohlenstoff-signals sein (Abb.42).



121

$\text{N} = \text{SO}_2\text{ClF}^+, \text{SbF}_5, \text{Sb}_2\text{F}_{10}$ etc.

In dem bei -95°C aufgenommenen Spektrum treten neben den bereits zugeordneten ^{13}C -NMR Signalen von 122 / 122 SbF_5 und 124 zehn weitere auf, von denen das Singulett bei 132.8 ppm soeben erwähnt wurde. Es handelt sich außerdem um vier Singuletts bei 240.6, 232.7, 150.3 und 81.7 ppm und fünf Quartetts bei 44.0, 36.4, 29.2, 28.4 und 17.7 ppm. Die drei zuerst genannten Tieffeldsignale entsprechen einer Allyleinheit, das Singulett bei 81.7 ppm einem quartären Kohlenstoffatom, der mit einem Sauerstoffatom substituiert sein könnte. Aber auch die sehr reaktiven mehrkernigen Antimonate $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ eignen sich als Nucleophile²⁴⁰. ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen konnten nicht gefunden werden, wären aber mit Hilfe der Fluorbreitbandentkopplung zu erkennen²⁴¹. Strukturvorschlag 121 ist für eine dritte beobachtbare Spezies am besten geeignet, weil auch in diesem Fall die Folgereaktion zu 124 bei erhöhten Temperaturen eintreten kann (Schema 11).

Mehrfach wiederholte Probengenerierungen zur ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung resultierten immer in Gemischen mit sich stark überlappenden Signalsätzen. Lediglich das stabile cyclische Kation 124 wurde an Hand der Signale bei 0°C zugeordnet ($\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}}$ in ppm): 3.79 (br s, 2 H, C-5), 3.20 (s, 2 CH_3 , C-6 und C-8), 2.57 (s, CH_3 , C-7) und 1.82 (s, 2 CH_3 , C-9 und C-10).

Tab.20 ^{13}C -NMR Parameter der in Schema 11 gezeigten Kationen 122 und 124 sowie dreier Referenzmoleküle ^{a,b}.

Ion	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
	250.3(s)	152.9(s)	242.2(s)	61.4(s)	56.6(tr)	24.3(q) ^c	9.8(q)	21.4(q)	24.3(q)	24.3(q) ^d
	133.7(s)	125.6(s)	125.6(s)	133.7(s)	30.2(q)	30.2(q)	12.8(q)	12.8(q)	30.2(q)	30.2(q) ^e
	-	137.3(s)	47.6(tr)	47.6(tr)	137.3(s)	32.2(q)	32.2(q)	32.2(q)	32.2(q)	-
	-	192.4(s)	49.0(tr)	37.1(tr)	66.7(tr)	35.3(q)	35.3(q)	-	-	-
	-	113.6(d)	41.5(tr)	35.5(tr)	75.4(tr)	22.6(q) ^f	-	-	-	-

a) die ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ in ppm wurden gegen Dimethylether (Kapillare, 1:1 Volumenteile dme/Aceton- d_6) gemessen und auf TWS_{ext} umgerechnet; b) s.Lit.169; c) Signal verdeckt, s.Text; d) in SO_2ClF bei -80°C ; e) in SO_2ClF bei -95°C ; f) das unsubstituierte Chloroniumion 65 wurde bereits in Abschn.4.3.1. beschrieben.

Anmerkung: in Kation 122 liegt eine 3c-2e-Bindung der CSbC-Einheit vor.

In Tabelle 20 sind die ^{13}C -NMR Daten der Kationen 122 und 124 verglichen mit verschiedenen methylsubstituierten Chloroniumionen 127 bis 129. Obwohl in 122 genauso wie in den übrigen Δ^3 -Stiboleniumkationen C-1 und C-4 mit dem Antimonatom eine formale 3c-2e-Bindung ausbilden müssen, während in den Chloroniumionen 2c-2e-Bindungen zwischen dem Chlor- und den Kohlenstoffatomen geschrieben werden können, sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der isostrukturellen Teile von 122 und 127 nahezu identisch.

Wollte man das SbF_4^+ -Fragment in 122 gegen Cl^+ ersetzen, so müßte das Chloratom anders als im Fall von 72 aus einem Lösungsmittelmolekül stammen, was einen Mechanismus voraussetzen würde, der bereits bei sehr tiefen Temperaturen eine Spaltung der Lösungsmittelmoleküle ermöglichen müßte. Eine derartige Reaktion kann ausgeschlossen werden.

Zu den ^{13}C -NMR Spektren von 124 sollte abschließend bemerkt werden, daß auch hier wie bei Dikation 20 (Abb.5) das Phänomen der selektiven temperaturabhängigen Signalverbreiterung beobachtet werden kann, ohne daß als Ursache eine sterisch gehinderte Rotation der Methylgruppen dafür verantwortlich gemacht werden könnte. Bei -80°C gelten für die Signale der Methylgruppen deutlich kleinere T_2 -Werte als für die übrigen (Abb.43), und auch die longitudinalen Relaxationen beeinflussen die Signalintensitäten entsprechend.

Im folgenden Abschnitt soll näher auf eine Auswahl bereits bekannter Antimonorganyle eingegangen werden.

5.3. Spektroskopische Eigenschaften von Antimonorganylen

Nur Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment/EQM (s. Abschn. 3.3., Tab. 6). Die Kern-Quadrupolmomente der Isotope ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{35}Cl und ^{37}Cl wurden - ebenso wie die Kern-Hexadekapolmomente der Antimonisotope - erstmals am Festkörper vermessen²⁴². Das Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstanten hängt per Konvention von der räumlichen Form der Ladungsdichteverteilung der Kerne ab.

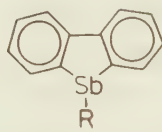
Nach diesem Modell zählen ^2H und ^{14}N zu den Kernen mit ellipsoidal-prolat rotierendem Spin ($\mu \neq 0$; $eQ > 0$), ^{17}O , ^{33}S und ^{35}Cl zu den Kernen mit ellipsoidal-oblat rotierendem Spin ($\mu \neq 0$; $eQ < 0$). Kerne mit Kernspin $I = 1/2$ wie ^1H , ^{13}C oder ^{19}F , die kein EQM besitzen, werden mit sphärisch rotierendem Spin ($\mu \neq 0$; $eQ = 0$), Kerne mit Kernspin $I = 0$ wie ^{12}C oder ^{16}O dagegen sphärisch ruhend ($\mu = 0$; $eQ = 0$) dargestellt und sind NMR- oder ESR-spektroskopisch nicht erfassbar²⁴³.

Für die ^{13}C -NMR Spektroskopie, speziell von Metallorganylen, ist es wichtig zu wissen, ob durch lange T_1 -Relaxationszeiten eine Intensitätsminderung der Signale von an Quadrupolkerne gebundenen Kohlenstoffatomen erwartet werden muß oder umgekehrt, und ob kurze T_2 -Werte und auf Grund geringer magnetischer Momente (kleiner g_N -Faktoren) entsprechend schlecht aufgelöste Hyperfeinaufspaltungen zur Verbreiterung dieser Signale Anlaß geben können^{8,76,85,120,244}.

Durch Abkühlen einer Lösung und die dadurch bedingte Abnahme der Schnelligkeit der Molekularbewegungen wird eine effizientere Relaxation der Quadrupolkerne möglich, und die Signale der benachbarten Kohlenstoffatome koaleszieren zu Singulett, Erwärmen führt dagegen zunächst zu Signalverbreiterungen und schließlich zu in die entsprechenden Multipletts aufgelösten Signalen²⁴³.

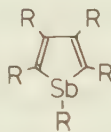
Die indirekte Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 von Chlor- und Bromisotopen ist ebenso möglich wie die Bestimmung des am Beispiel von natürlich vorkommendem ^{17}O gezeigten Zusammenhangs der T_2 -Werte mit dem Signal-Rausch-Verhältnis und der Lösungsmittelviskosität^{245,246}.

Die im Blick auf Δ^3 -Stiboleniumkationen interessierenden ^{13}C -NMR Daten der 1-Phenylstibole 130 und 131 sind ebensowenig wie die von 1-Methylstibolan 132 in der Fachliteratur angegeben^{247,248}. Ashe III. berichtete aber in jüngerer Zeit, daß Tetravinyl-distibin 133 wie erwartet zwei Signale im Doppelbindungsbereich zeigt und sich nur geringfügig von Trivinylstibin 134 unterscheidet²⁴⁹.



R = Phenyl

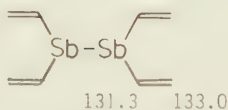
130



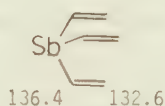
131



132



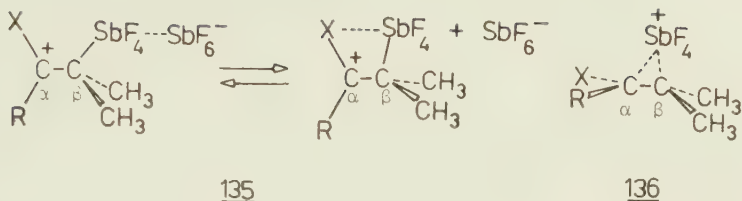
133



134

Neben Metallorganylen mit dreiwertigem Antimon ist eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, die Sb(V) in gesättigten und ungesättigten, auch heteroatomhaltigen Fünfringen enthalten²⁴⁷. Noch freie Koordinationsstellen werden dann meist von Halogenen oder Sauerstoff eingenommen. Von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbBr}$ und $[\text{Me}_3\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_3$ konnten Röntgenstrukturen angefertigt werden^{250,251}.

Meines Wissens die einzige Untersuchung über Carbeniumionen, in der eine Kohlenstoff-Antimon-Bindung formuliert wurde, ist die von Siehl und Hanack zur Reaktion von α -Halogenstyrolen mit Antimonpentafluorid^{73,161}.



X = F, Cl R = Phenyl, p-Toluy, p-Anisyl

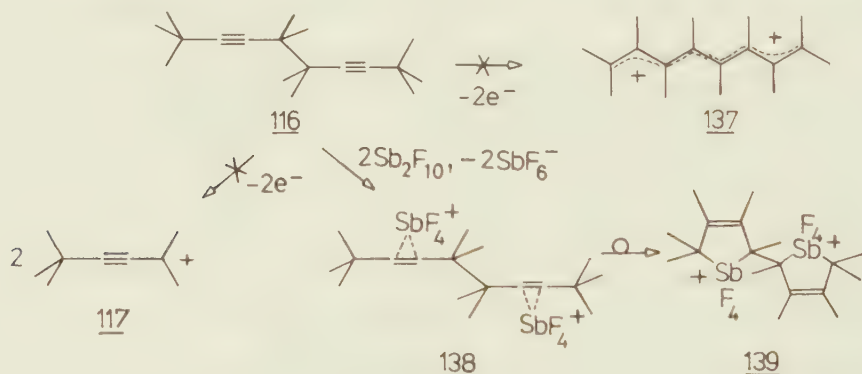
Die ¹³C-NMR Signale für C_α von System 135 liegen zwischen 180 und 240 ppm, für C_β zwischen 66 und 73 ppm, je nach den einzelnen Substituenten X und R. Die ¹⁹F, ¹³C_α-Kopplungskonstanten sind stets größer als 300 Hz. Eine stabile, SbF₄⁺-verbrückte Struktur 136 halten die Autoren nicht für wahrscheinlich, und ebenso sprechen ihre Beobachtungen gegen den Austritt eines Fluorids bzw. Chlorids unter Bildung eines Vinylkations.

Der Austritt eines Halogenids aus den Verbindungen 72 bzw. 81 hätte die Bildung noch weitaus instabilerer Vinylkationen zur Folge, was die hohe Persistenz der formulierten Δ³-Stiboleniumkationen erklärt. Das gleiche Prinzip gilt auch für die doppelt protonierten Spezies 57 und 64.

Festzuhalten bleibt außerdem, daß an Antimon gebundene Kohlenstoffatome bei Raumtemperatur oder darunter durchaus ¹³C-NMR spektroskopisch erfaßbar sind.

5.4. Umsetzung von 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldeca-3,7-diin

Wie bereits erwähnt, läßt sich Diin 116 durch Dimerisierung aus 115 darstellen (Abschn.5.1., Schema 10). Uns interessierte, ob sich 116 durch zweifache Oxidation und anschließende Fragmentierung in das Allenylkation 117 überführen läßt oder ob nach vier schnell aufeinanderfolgenden Methylgruppenverschiebungen das lineare permethylierte Octatetraendikation 137 entstehen kann.



Die Wahrscheinlichkeit, daß sich auf Grund der außerordentlichen Stabilisierung durch zehn Methylgruppen kation Antimon-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden, scheint für 137, verglichen mit 111 bzw. 122, größer zu sein.

Die nach der Umsetzung von 116 mit dem vier- bis sechsfachen Überschuß an Antimonpentaffluorid unter Standardbedingungen³⁸ erhaltenen ^{13}C -NMR Spektren der magic acid Lösungen lassen sich jedoch nur zum Teil sinnvoll interpretieren. So tritt teilweise Fragmentierung zum tert-Butylkation ein (bei $-10^\circ C$ zwei Signale bei 333.6 und 48.1 ppm; s.a. Abschn.1.1.), außerdem beobachtet man ein Quartett bei 2.2 ppm, das vermutlich von einer direkt an

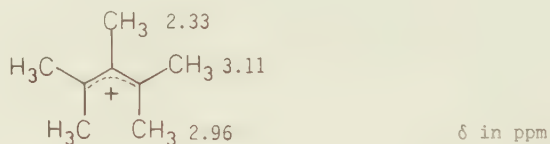
Antimon gebundenen Methylgruppe herrührt und sich auch in anderen Systemen mitunter beobachten läßt. Die im Bereich von -100°C bis $+5^{\circ}\text{C}$ aufgenommenen Spektren zeigen nur bei etwa -30°C bis -10°C schwache, teilweise verbreiterte Signale im Methylgruppenbereich um 30 ppm. Die Tatsache, daß manche Verbindungen nach der Umsetzung mit SbF_5 keine ^{13}C -NMR Signale zeigen, ist bekannt³⁰, aber bislang ohne eine gute Erklärung geblieben.



Abb.44 100 MHz ^1H -NMR Spektrum einer Mischung aus 116 und dem vierfachen Überschuß an Antimonpentafluorid in SO_2ClF bei -10°C . Die ^1H -chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen externes TMS (Kapillare, 1:6 Volumenteile TMS/Aceton- d_6) angegeben.

Unerwartet ist deshalb, daß in den ^1H -NMR Spektren neben polymerisiertem Material und dem erwarteten Singulett des tert-Butylkations (4.27 ppm bei -10°C ; Lit.252: 4.35 ppm bei 37°C) zwei scharfe Singuletts bei 3.28 und

3.23 ppm auftreten, die gegenüber den beiden Singulett der Ausgangssubstanz lediglich um etwa 2 ppm zu tieferem Feld verschoben erscheinen (Abb.44; $^1\text{H-NMR}$ Daten von 116, δ^{TMS} in ppm: 1.22, 4 CH_3 ; 1.19, 6 CH_3). Kation 117 lagert bei dieser Temperatur in 118 um und kommt daher nicht in Frage (Abschn.5.1.). Auch Dikation 137 scheidet aus, da bereits das permethylierte Allylkation deutlich verschiedene Methylsignale besitzt¹⁶⁶.

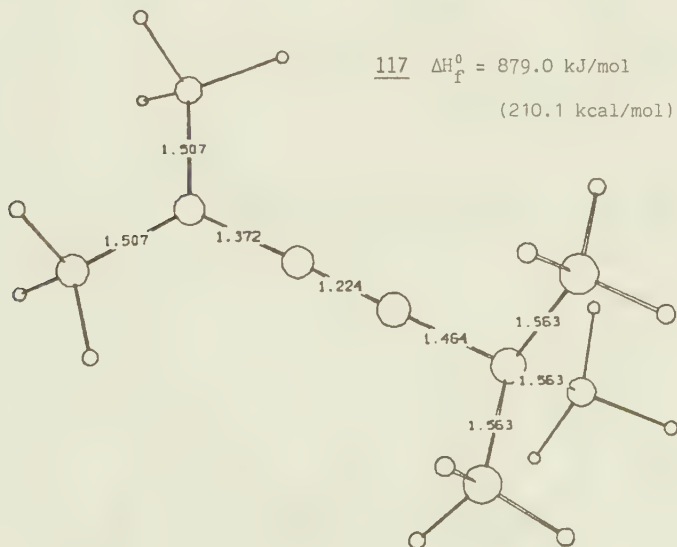


Analog zu 125 läßt sich aber auch hier der Angriff von zwei Molekülen Sb_2F_{10} auf 116 unter Bildung von 138 formulieren. Obwohl die Struktur von 138 aus Symmetriegründen geeignet erscheint, das in Abb.44 dargestellte Spektrum zu erklären, muß aus den bisherigen Erfahrungen angenommen werden, daß sich 138 sehr leicht in das stabilere Bisantimonorganyl 139 umlagern kann.

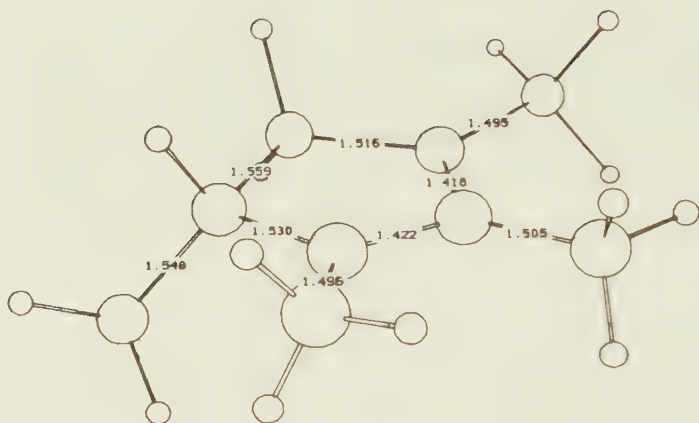
Intramolekulare Elektronentransfermechanismen zwischen den beiden Metallzentren und wesentlich kürzere T_2 -Relaxationszeiten können dann die Ursache dafür sein, daß die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von 139 praktisch nicht durchzuführen ist. Eine auf anderem Weg durchzuführende Synthese dieser und verwandter Verbindungen könnte zur Klärung dieser Fragen beitragen.

5.5. MNDO-Rechnungen zu Abschnitt 5

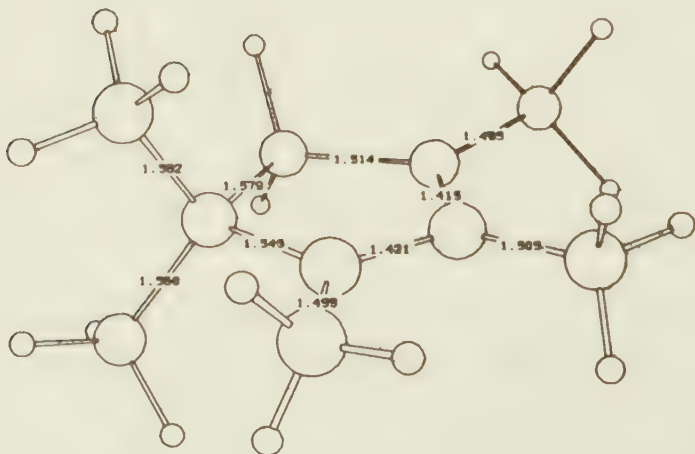
Ein Vergleich des Allenylkations 117 mit dem isomeren Cyclopentenylkation 118 bestätigt, daß ein Ringschluß zur Stabilisierung dieses Systems beitragen kann. Die berechnete Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von 118 liegt um 160 kJ/mol (38 kcal/mol) günstiger als die von 117, der Cyclisierungsprozeß liefert also eine ausreichende thermodynamische Triebkraft.



Daß sich 117 bei entsprechend tiefer Temperatur dank schonender Generierung trotzdem in Supersäure beobachten läßt, liegt an der Höhe der bei der Isomerisierung zu überwindenden Barriere. Die Länge der CC-Dreifachbindung in 117 entspricht der neutraler Acetylene, die Bindung zum kationischen Kohlenstoff des C_4 -Gerüsts ist dagegen stark verkürzt und liegt im Bereich der CC-Doppelbindungen. Auch der Abstand zur tert-Butylgruppe verringert



118 $\Delta H_f^\circ = 721.1 \text{ kJ/mol}$ (172.3 kcal/mol)

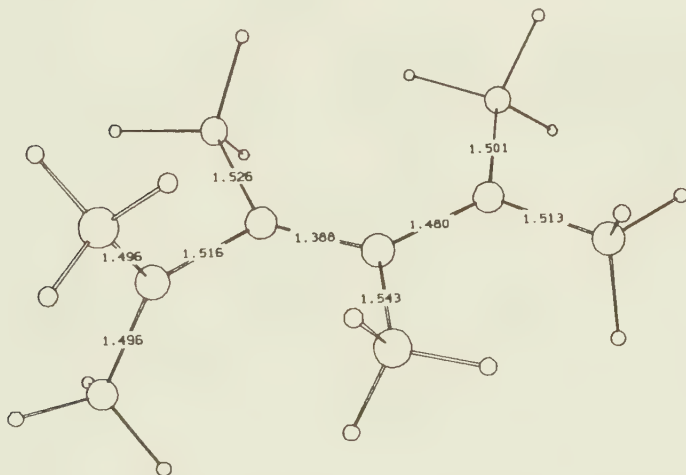


124 $\Delta H_f^\circ = 741.0 \text{ kJ/mol}$ (177.1 kcal/mol)

sich entsprechend.

Das Cyclopentenylkation 124 unterscheidet sich von 118 durch eine zusätzliche Methylgruppe in der Position des Methinwasserstoffatoms. Auch wenn ein direkter Vergleich der ΔH_f^0 -Werte beider Moleküle nicht zulässig ist, erkennt man bereits aus dem Absolutwert die hohe Stabilisierung der positiven Ladung in dieser Struktur.

Wie in Schema 11 gezeigt, wurde als Vorstufe von 124 das nicht nachweisbare Dikation 111 postuliert, das sich unter Ausbildung einer Allyleinheit

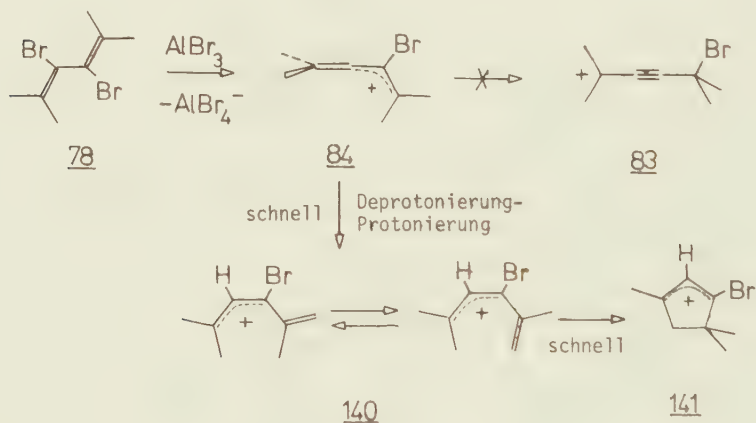


und Drehung des verbleibenden Molekülteils um 90° stabilisieren kann. Nach MNDO-Berechnungen liegt das derart angeordnete Dikation 111 (1) mit $\Delta H_f^0 = 2041.4 \text{ kJ/mol (487.9 kcal/mol)}$ energetisch deutlich günstiger als das entsprechende Dikation mit planarem Kohlenstoffgerüst, 111 (-), das einen ΔH_f^0 -Wert von $2133.3 \text{ kJ/mol (509.9 kcal/mol)}$ aufweist.

6. Aluminiumtrihalogenid katalysierte Reaktionen

6.1. Reaktion von 3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexa-2,4-dien

Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen lassen sich persistente Carbomono-kationen auch mit Aluminiumtrihalogeniden erzeugen²⁵³. Aus der Umsetzung von Dibromid 78 mit Aluminiumtribromid sollten Rückschlüsse auf entsprechende Reaktionen im supersauren Medium gezogen werden (Abschn.



4.3.4.). Es wurde die Bildung des Enallylkations 84 erwartet, das nach den MNDO-Ergebnissen nicht zu 83 isomerisieren sollte.

Gibt man zu einer gekühlten Lösung von 78 in CD_2Cl_2 frisch sublimiertes AlBr_3 , so setzt eine exotherme Reaktion ein und man erhält eine tiefrot gefärbte Lösung. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR Spektrum zeigt nur drei an Stelle von vier Methylgruppen, von denen eine zu tiefem Feld, die beiden anderen zu hohem Feld verschoben sind (Abb.45). Bei tiefem Feld sind zwei weitere stark verbreiterte Signale zu erkennen, die



Abb.45 $60\text{ MHz } ^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer Mischung aus 78 und AlBr_3 in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Die ^1H -chemischen Verschiebungen sind auf internes TMS bezogen. Das mit u markierte Signal konnte nicht identifiziert werden. Das entsprechende ^{13}C -NMR Spektrum ist in Abb.46 gezeigt.

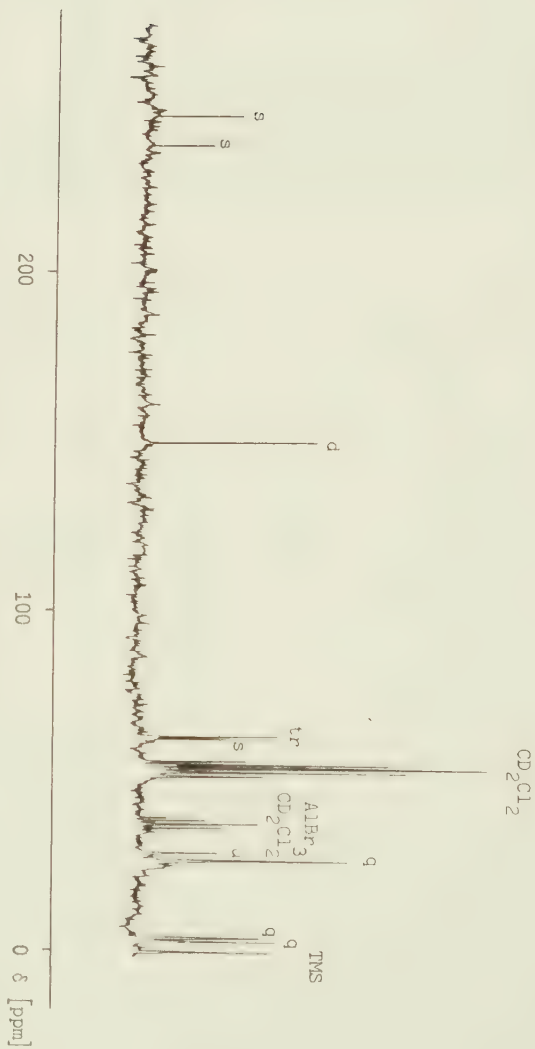
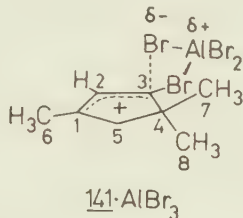


Abb. 46 25.14 MHz ^{13}C -NMR Spektrum einer Mischung aus 78 und AlBr_3 in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind auf internes TMS bezogen. Das mit * markierte Signal, ein Quartett, konnte nicht identifiziert werden. Der vom Lösungsmittel mit AlBr_3 gebildete Komplex ist dem zu hohen Feld verschoben zuzuordnen.

einem einzelnen Proton und einer Methylengruppe zugeordnet werden können. Damit ist Struktur 84 und wegen der Hochfeldverschiebung von zwei Methylgruppen auch Struktur 140 auszuschließen. Für das Cyclopentenylkation 141 würde man dagegen erwarten, daß die beiden isochronen Methylgruppen nur ein einziges Signal verursachen. Da das ^1H -NMR Spektrum nicht in einfacher Weise interpretiert werden konnte, wurde zusätzlich ein ^{13}C -NMR Spektrum aufgenommen (Abb.46).

Danach liegt eindeutig ein Allylsystem vor, dessen mittlerer Substituent ein Wasserstoffatom sein muß. Neben einem zu tiefem Feld verschobenen Methylgruppensignal findet man zwei weitere unmittelbar neben dem Signal der TMS-Referenz. Damit steht fest, daß es sich bei der beobachteten Spezies nicht um das in freier Form vorliegende 141 handeln kann.



Ein brauchbares Modell stellt der Komplex 141-AlBr₃ dar, bei dem ähnlich wie bei dem AlCl₃- σ -Komplex 33-AlCl₃ die Wechselwirkung eines Halogens mit dem Allylteil des Moleküls besteht. Ein Ionenpaar-Komplex der Form 141-AlBr₄⁻ kann nicht ausgeschlossen werden.

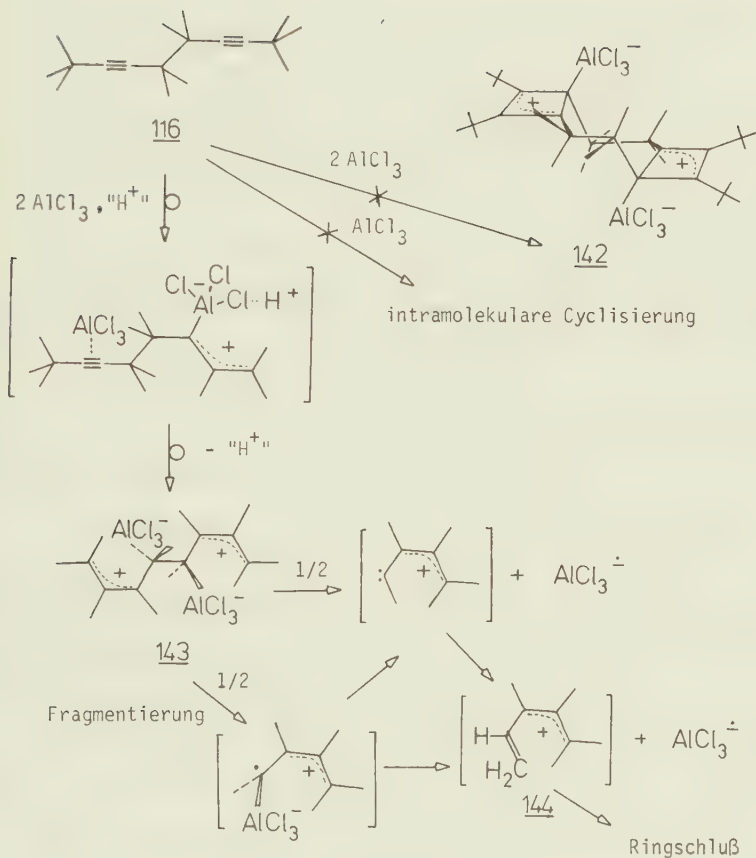
Die Zuordnung der spektroskopischen Daten zu 141-AlBr₃ lautet dann:
 ^1H -NMR Spektrum (δ^{TMS} in ppm): 4.23 (br s, 1 H), 3.73 (br s, 2H), 2.22 (br s, CH₃-6), 1.25 (s, CH₃-7), 1.08 (s, CH₃-8); ^{13}C -NMR Spektrum (w.o.): 246.3, C-1; 237.6, C-3; 149.5, C-2; 63.2, C-5; 62.5, C-4; 26.9, C-6; 4.1, C-8; 3.3, C-7 (in CD₂Cl₂ bei + 22°C).

Dieses Ergebnis führt zu zwei Schlußfolgerungen: 1) Auch in magischer Säure bzw. im supersauren Medium sollte ein im Carbeniumion verbliebenes Halogen mit "freiem" SbF_5 einen entsprechenden Komplex eingehen, was aber auf Grund der Molekülsymmetrie im Normalfall nicht erkannt werden kann. Beispiele dafür sind die Kationen 74, 75, 83 und 84. Auch für Kationen vom Typ 72 bzw. 81 sollte dies möglich sein. Welche Rolle die Polarisierung der $\text{C}(\delta^+)-\text{X}(\delta^-)$ bei dieser Komplexierung hat, kann hier nicht entschieden werden. 2) Es muß die Frage gestellt werden, warum eine Cyclisierung nicht in Supersäure eintritt. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang, daß die Isomerisierung von 84 zu 140 über einen Deprotonierungs-Protonierungsmechanismus verlaufen sollte, der in magischer Säure bei tiefen Temperaturen weniger günstig sein sollte. Eine 1,3-Hydridverschiebung müßte immer im ersten Schritt ein primäres Carbokation erzeugen.

Höhere Konzentrationen von 141 wären jedoch sicher an dem im off-resonance ^{13}C -NMR Spektrum auftretenden Dublett des in der Mitte des Allylteils liegenden wasserstoffs substituierten Kohlenstoffatoms zu erkennen.

6.2. Reaktion von 2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldeca-3,7-diin

Im Zusammenhang mit den in den Abschnitten 3.1. und 5.4. besprochenen Reaktionen wurde auch die Umsetzung von Diin 116 mit der Lewissäure AlCl_3 untersucht. Die Dimerisierung von Di-tert-butylacetylen 102 unter diesen Bedingungen ist bekannt²⁵⁴. Im ersten Schritt sollte sich der AlCl_3 - π -



Schema 12

Komplex bilden. Während eine intramolekulare Cyclisierung aus sterischen Gründen nicht stattfinden kann, ist die intermolekulare Cyclisierung zu 142 gegenüber einer durch Säurespuren eingeleiteten Umlagerung zu 143 offenbar benachteiligt. Neben der Bildung von Polymeren tritt hier die Eigenheit der permethylierten Systeme zu Tage, sich durch Umlagerungen in die entsprechenden Allyleinheiten zu stabilisieren, wie es von Untersuchungen des Radikalkations von 102 (109)²²² und aus dieser Arbeit be-

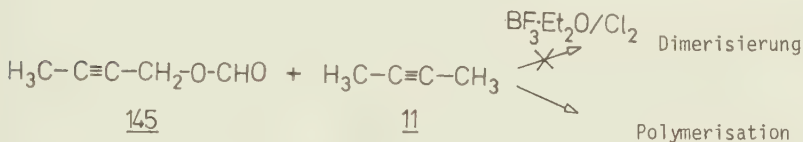
kannt ist (Abschn.5). Die Stabilität der entstehenden Verbindung 143 ist unbekannt, jedoch besteht die Möglichkeit zur Fragmentierung, die theoretisch über Radikal- oder Ionenstufen verlaufen kann und über 144 zur Bildung von Fünfringen führen würde. Dadurch würden AlCl_3 -Radikalanionen freigesetzt (Schema 12).

Entsprechend den Studien in der Gruppe von Hogeveen^{68,105,255} wurden bis auf -80°C gekühlte Lösungen von 116 mit frisch sublimiertem AlCl_3 versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. So zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum der tiefroten Methylenchloridlösung bei -80°C neben mehreren schwachen zwei intensive dichtbenachbarte Signale im Bereich der Methylgruppen bei 32.2 und 31.8 ppm, die kaum gegenüber den Signalen der Neutralverbindung bei 31.4 und 26.1 ppm verschoben sind und 116-2 AlCl_3 entsprechen können. In der Tieffeldregion treten keine Signale auf. Erwärmen auf Raumtemperatur führt zur Koaleszenz dieser Signale bei 32.2 ppm (gemessen gegen externen Dimethylether als Referenz; ein geringer shift in dem Temperaturintervall von 100°C ist zu berücksichtigen) und weiteren, zum größten Teil stark verbreiterten Signalen im Bereich der Methylgruppen, die durch eintretende Polymerisation oder Bildung von Radikationen-Ionenpaaren erklärt werden kann. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt bei -40°C neben stark verbreiterten Signalen zwischen 2.5 und 1.5 ppm zwei sich überlappende Singulets bei 2.04 und 1.99 im Verhältnis 2:3, die bei weiterem Erwärmen stark verbreitert werden und in einen breiten uncharakteristischen Signalberg übergehen. Die entsprechenden Signale der Neutralverbindung 116 sind zwei sich überlagernde Singulets bei 1.19 und 1.22 ppm im Verhältnis 2:3 (nach Intensität geschätzt).

Auf Grund der enttäuschenden Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen an diesem System eingestellt.

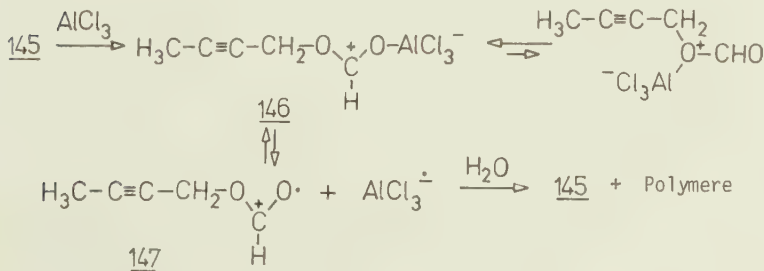
6.3. Versuche zur Cyclisierung funktionalisierter But-2-inderivate

Die Auswirkung funktionalisierter Gruppen wie $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCHO}$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ auf die Dimerisierung substituierter Acetylene zu Vierringen wird in der Literatur nicht erwähnt^{57,255}. Die Umsetzung von einem 2:1 Gemisch aus 1-Formyloxybut-2-in 145 und But-2-in 11 mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{Cl}_2$ bei -23°C führt unter sofortiger Schwarzfärbung der Lösung in einer exothermen Reaktion zur Polymerisation der Edukte. Wie zu erwarten, ist die



wesentlich stärkere Affinität der Lewissäure BF_3 zu den Sauerstoffen der Formyloxygruppe gegenüber der CC-Dreifachbindung für einen derartigen Reaktionsverlauf verantwortlich^{56,256}.

Entsprechend liefert die Reaktion von 145 mit AlCl_3 in Methylenchlorid bei 0°C eine tiefrote bis schwarzviolette Lösung, die sich bei Zugabe von Wasser wieder zu einer klaren hellgelben Lösung entfärbt. Aus der Intensität der Farben wurde gefolgert, daß sich ein Lewissäureaddukt vom Typ 146 bilden kann²⁵⁷, das im Gleichgewicht mit einem Radikationenpaar 147- AlCl_3 -



steht. Das ^1H -NMR Spektrum der tiefviolettten Lösung von 146 zeigt die 145 entsprechenden Signale, jedoch stark verbreitert. Quencht man das Addukt mit Wasser, dann erhält man ein Spektrum, das scharfe Signale von 145 zusammen mit Signalbergen von polymerisiertem Material zeigt.

Das bei Raumtemperatur in Methylenchlorid gelöste System 146-147-AlCl₃ ergibt ein ESR-Spektrum mit einem für organische Moleküle normalen g-Wert von 2.0036, zeigt aber nicht die erwartete Hyperfeinaufspaltung^{258,259}.

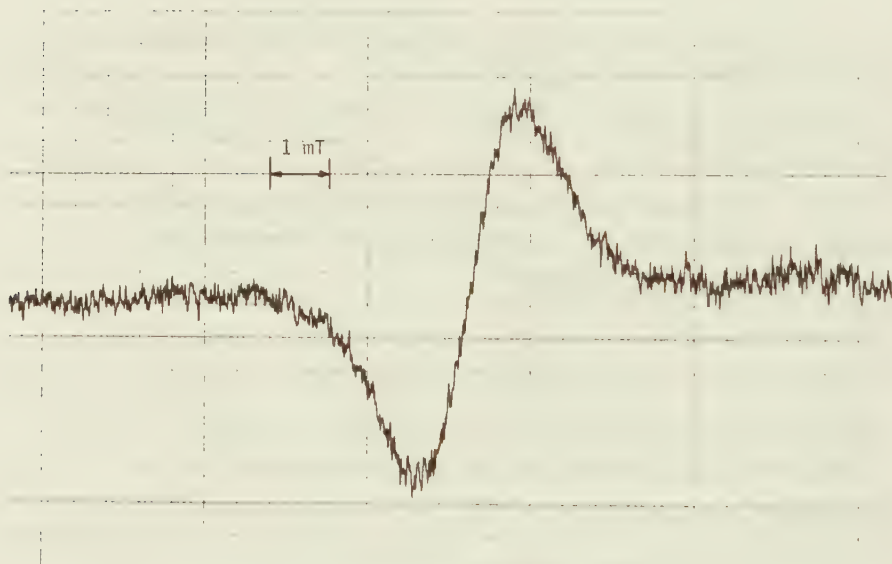
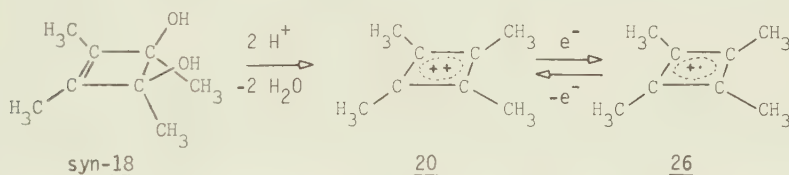


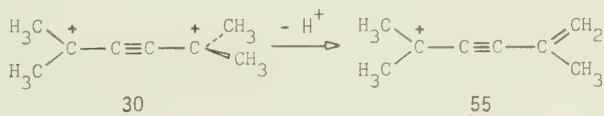
Abb.47 ESR-Spektrum von 145 nach der Reaktion mit AlCl_3 in Methylenchlorid bei $+22^\circ\text{C}$; Konzentration $3\cdot 5\cdot 10^{-3}$ mol/l, JEOL-JES-PE-3X ESR Spektrometer.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird neben einer ^{13}C -Kernresonanzstudie zur Temperaturabhängigkeit der Stabilität des kleinsten, in Lösung bekannten aromatischen Carbodikations 20 ein weiterer effizienter Weg zu dessen Synthese aus dem Diol syn-18 beschrieben. Die Generierung von 20 zeigt keinerlei Abhängigkeit von der verwendeten Vorstufe, und es kann auch keine Wechselwirkung mit möglichen Gegenionen nachgewiesen werden (Abschn.2).

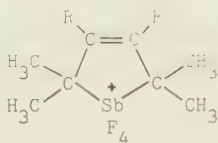


Erstmals werden radikalkationische Folgeprodukte von 20 im supersauren Medium ESR-spektroskopisch untersucht. Statt des erwarteten Redoxsystems 20 - 26 werden komplizierte, temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen mehreren Radikalkationen gefunden, wobei die Gegenwart von Antimonpentafluorid eine wesentliche Rolle zu spielen scheint. Das von weniger aciden und nucleophileren Medien her bekannte und charakterisierte "freie" Radikalkation 26 wird nicht beobachtet (Abschn.3).



Im Kontrast zu der Tatsache, daß die Wahl der Abgangsgruppe zur Darstellung von Dikation 20 unerheblich ist, zeigt sich bei der Untersuchung des entsprechenden linearen isomeren Dikations 30 eine spezifische, von der jeweiligen Vorstufe abhängige Reaktivität. 30 ist auch in Supersäure bei

tiefer Temperatur nicht persistent, sondern geht unter formaler Abgabe eines Protons in das Carbokation 55 über (Abschn.4.2.1.).



R = Cl, Br, CH₃

72, 81, 122

In diesem Zusammenhang werden bislang nicht bekannte Verbindungen beobachtet, die auf Grund ihrer Symmetrie, der ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen sowie semiempirischer Berechnungen (MNDO) als 1,3-Dithiolaniumkationen identifiziert worden sind, und deren CSbC-Einheit formal durch eine 3c-2e-Bindung verknüpft ist. Eine Interpretation der Ergebnisse im Sinne von bislang ebenfalls unbekannten doppelt haloniumverbrückten Carbodikationen wird ausgeschlossen (Abschn. 4 und 5).

Bislang ist nur ein einziges Beispiel in der Literatur bekannt, in dem zur Deutung der erhaltenen Daten ein Antimonorganyl formuliert wurde^{13,161} (Abschn.5.3.). Reaktionen am Metallzentrum wurden bei der Bildung des theoretisch weniger stabilen 1,3,5,7-Tetramethyl[3.3.0]bicycloocta-3,7-dienyl-2,6-dikations³⁷ und nichtklassischer Carbodikationen (Abschn.1.2.) bisher ebenso außer Acht gelassen wie zur Diskussion komplizierter Fälle in der NMR-Spektroskopie¹⁷¹.

Unsere Gruppe hofft, daß manche Anregung aus dieser Arbeit, die auf den jahrzehntelangen Erfahrungen von G.A.Olah und seinen Mitarbeitern aufbaut, zum fachübergreifenden Verständnis der Reaktionen von Carbeniumionen beitragen kann.

8. Experimenteller Teil

8.1. Analytik

NMR ^1H -CW/FT- und ^{13}C -FT-NMR Spektren wurden mit den NMR Spektrometern JNM-PMX 60, JNM-C-60 HL und JNM-PS-100 der Firma Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd. (JEOL) aufgenommen. Das 100 MHz-Gerät war mit einem Silent 700 ASR Electronic Data Terminal, einem Texas Instruments Inc. 980 A Computer und einem JNM-VT-3C Temperaturkontrollgerät ausgerüstet.

IR/ IR- und UV-Spektren wurden auf Beckman-Acculab 1 und 8 Infrarot-UV Spectrophotometern bzw. dem DU-8 UV-Visible computing Spectrophotometer gemessen.

MS Zur Aufnahme der Massenspektren dienten ein MAT CH 4 und ein MAT 311 A der Firma Varian.

GC/ Gaschromatographische Trennungen wurden mit Hilfe eines Perkin Elmer MS F 21 und eines Packard Model 427 (dual FID), GC/MS-Trennungen an einem Finnigan 3200 E, der mit dem Datensystem 6000 und einer SE 30 Kapillarsäule ausgestattet war, durchgeführt.

EA C,H-Elementaranalysen wurden auf einem CHN-Mikroautomat der Firma Heraeus, D6450 Hanau, erstellt und lagen für nicht zersetzliche Substanzen bei einer Genauigkeit von $\leq \pm 0.6\%$.

ESR Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte teils im Arbeitskreis von Prof. W.Jaenicke am Physikalisch-chemischen Institut der hiesigen Universität mit einem JEOL-JES-PE-3X ESR Spektrometer, an das ein CBM-3032

Mikrocomputer mit 32 kbyte memory angeschlossen war, und teils mit einem Bruker ER-420 ESR Spektrometer in Verbindung mit einem PDP-11/34 Computer im Arbeitskreis von Prof. R. Sustmann am Institut für Organische Chemie der Universität Essen (GHS).

Die angegebenen Schmelzpunkte sind stets unkorrigiert und wurden mit einem Heiztisch vom Typ Monoscop V der Fa. H. Bock, Frankfurt/M. gemessen.

8.2. Arbeitsmethodik

Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften²⁶⁰ gereinigt, THF und Et₂O über neutralem Al₂O₃ (70-230 mesh, Fa. Merck) chromatographiert und unter Inertgasatmosphäre über CaH₂ gelagert. Für hohe Ansprüche wurden "spectrophotometric grade" Lösungsmittel (Gold Label 99+%) der Fa. EGA/Aldrich verwendet.

Als Kühlsystem diente ein Ultrakryomat TK 30 der Fa. Meßgeräte Werk Lauda. Präparative GC-Trennungen wurden auf einer 3 bzw. 5 m langen Säule (Ø_i 8 mm) am Perkin Elmer F 21 mit N₂ als Trägergas durchgeführt. Als stationäre Phase diente Carbowax oder Chromosorb A (45-60 mesh), das mit 9 Gew.-% Diethylenglycol Succinat (DEGS, Thermobeständigkeit 20-200°C) der Fa. Chrompack belegt war.

Zur Generierung der magic acid Proben wurden Antimon(V)fluorid "für Spektroskopie" und dreifach destillierte Fluorsulfonsäure (5% KF) von EGA/Aldrich eingesetzt. Sulfurylchloridfluorid, SO₂ClF, wurde nach einer Literaturvorschrift in über 80% Ausbeute dargestellt²⁶¹ (Schmp. -124.7°C, Sdp.₇₆₀ +7.1°C²⁶², D_{fl.} (0°C) 1.623 g/cm³). Verunreinigungen durch Acetonitril²⁶³

wurden, soweit nachweisbar, durch Zugabe von SbF_5 und erneute Destillation, Chlor durch Lagerung über aktivem Kupferpulver und Destillation des dann farblosen SO_2ClF beseitigt. SbF_5 wurde durch Destillation über eine 10 cm - Vigreuxkolonne unter Argonatmosphäre gereinigt; Sdp.₇₆₀ 149.5°C .

Es wurden nur klare, farblose Reagenslösungen von SbF_5 bzw. $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ in SO_2ClF verwendet. Zum Verdünnen bzw. Erreichen tieferer Temperaturen wurde SO_2F_2 (lecture bottle, Fa. Matheson; Schmp. -136.7°C , Sdp.₇₆₀ -55.4°C) eingesetzt. Alle Umsetzungen fanden unter Inertgasatmosphäre statt (N_2/Ar der Fa. Linde). Die einzelnen Komponenten wurden, falls nicht anders vermerkt, direkt in Borosilicat-NMR-Röhrchen (Typ 507 PP (^1H) bzw. 513-3 PP (^{13}C)) der Fa. Wilmad Glass Co., Inc. mit Hilfe des Laborgeräts K-550-GF der Fa. Bachofer durchmischt. Weitere experimentelle Details sind in der Fachliteratur angegeben^{38,71,161}.

8.3. Versuchsbeschreibungen

Alle NMR Daten (δ in ppm) sind, wenn nicht anders angegeben, auf internes Tetramethylsilan (TMS) im angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur bezogen. Bei Verwendung von Glaskapillaren für $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR Messungen bei tiefen Temperaturen (TT) in Supersäure wurden Mischungen aus TMS und Aceton- d_6 bzw. Dimethylether (dme) und Aceton- d_6 im angegebenen Verhältnis als Lock- und Referenzsubstanzen eingesetzt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren von Festkörpern wurden Kaliumbromidpreßlinge (KBr) angefertigt oder Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) hergestellt, die ebenso wie Flüssigkeiten (Film) als Film zwischen NaCl-Platten vermes-

sen wurden.

Neben den aufgelisteten wurden literaturübliche Abkürzungen und Akronyme²⁶⁴ verwendet.

abs.	absolut	s	Singulett
fbl.	farblos	d	Dublett
ges.	gesättigt	tr	Triplet
konz.	konzentriert	q	Quartett
wfr.	wasserfrei	mult	Multiplet
ρ	Dichte, volumenbezogene Masse [g/cm ³]	br	breit
Lsg.	Lösung	konj.	konjugiert
Lgm.	Lösungsmittel	st	stark
M	Molmasse, stoffmengenbezogene (molare) Masse [g/Mol]	w	schwach
Ndg.	Niederschlag		
Rfl.	Rückfluß		
Rkt.	Reaktion		
Rt.	Raumtemperatur		
Schmp.	Schmelzpunkt		
Sdp.	Siedepunkt		
Std.	Stunde		

8.3.1. syn-3,4-Dichlortetramethylcyclobut-1-en syn-12

Die Darstellung erfolgte nach Lit. 55 und 56 über 1,4-Diformyloxybut-2-in 10 und But-2-in 11. Beide Verfahren wurden modifiziert⁴⁹.

Typischer Ansatz: 200 g (2.3 mol) But-2-in-1,4-diol 9 wurden mit 3.5 g p-Toluolsulfonsäure und 180 ml konz. Ameisensäure in 300 ml abs. Benzol gelöst und bei 95°C azeotrop verestert. Nach beendeter Wasserabscheidung wurden bei 35°C/15 Torr das Lgm. und überschüssige Säure abrotiert, 5 g feingepudertes CaO zugesetzt und bei 85°C/0.1 Torr destilliert. Ausbeute an 10 : 315 g (95.6%) farblose Kristalle, Schmp. 38°C.

284 g (2 mol) 10 wurden geschmolzen zu einer bei 215°C grauen Suspension von 1.8 g Cu₂O und 5 g CaO-Puder in 80 ml Paraffinöl unter N₂-Atmosphäre langsam (!) zugetropft und entstehendes 11 bei -80°C über CaCO₃ einkondensiert und bei +30°C reindestilliert. Ausbeute an 11 : 69.9 g (65%) fbl. Flüssigkeit, Sdp.₇₆₀ 26°C.

Das in einem Sublimillekolben vorgelegte 11 wurde mit 3.2 ml BF₃-Et₂O und 0.4 ml H₂O versetzt und durch die an Stelle des Kühlfingers eingesetzte Tauchfritte solange bei -20°C Cl₂-Gas (Sdp.₇₆₀ -34.6°C; ca. 20 ml zuvor einkondensiert) langsam eingeleitet, bis etwa die Hälfte von 11 zu syn-12 umgesetzt war. Es wurden Teflonschläuche und CCl₄ im vorgeschalteten Blasen-zähler verwendet. Die Mutterlauge wurde auf -80°C abgekühlt und das Kristallisat zweimal bei 50°C/15 Torr sublimiert. Ausbeute an syn-12 : 35-40 g (30-35%) fbl. rautenförmige Kristalle, Schmp. 57°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.67 (s, 6H), 1.78 (s, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.9 (q), 26.5 (q), 79.1 (s, C-Cl), 142.0 (s, C=).

8.3.2. syn-Octamethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien 13 und 8-exo-Heptamethyl-4-methylen[5.1.0]octa-2,5-dien 14

Bei dem Versuch, Dianion 15 durch Reduktion mit einer Kaliumdispersion ²⁶⁵ in Toluol zu erhalten, wurde neben einem aus 14 bestehenden Öl überwiegend 13 (68%) in Form fbl. Kristalle isoliert; Schmp. 198°C ^{49,59}.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.93 (s, 12H), 1.41 (s, 12H, Vinyl-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.6 (q, keine Aufspaltung der Methylgruppen bei B₀ = 2.35 T (25.14 MHz)), 47.7 (s), 139.5 (s, C=).

8.3.3. Umsetzung von syn-1,2,3,4-Tetramethylcyclobuten syn-16 mit Trimethylsilylmethylkalium

Nach dem in Lit. 60 und 266 beschriebenen Verfahren wurde ausgehend von Chlormethyltrimethylsilan (¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.1 (s, 9H), 2.65 (s, 2H)) die Magnesiumgrignardverbindung hergestellt, die mit HgCl₂ in 50% Ausbeute zu Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber (¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.1 (s, 18H), 0.98 (s, 4H) umgesetzt und in Trimethylsilylmethylkalium überführt wurde. syn-16 wurde nach Lit.267 durch Reduktion von syn-12 mit LiAlH₄ in abs. Et₂O bei 0°C im Gemisch mit anti-16 in ca. 70% Ausbeute erhalten und von diesem gaschromatographisch (Carbowax, 3 m, 80°C) getrennt. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.92 (d, ³J = 7 Hz, 6H), 1.53 (s, 6H), 2.55 (br m, 2H); IR (Film): 2950-2860 (st, CH), 1680 (w, C=C), 1440 (br), 1365 cm⁻¹.

Analog zu Lit.60 wurde eine Suspension von ca. 1 mmol Trimethylsilylmethylkalium in Cyclohexan bei Rt. mit 22 mg (0.2 mmol) syn-16 versetzt und das Überstehende Lgm. vom Ndg. abpipettiert. Bei Versetzen des Ndg. mit THF-d₈ wurde eine rotbraune Lsg. erhalten, deren ¹H-NMR Spektrum neben verschlepptem Cyclohexan stark verbreiterte Banden von syn-16 aufwies.

8.3.4. syn-Tetramethylcyclobut-1-en-3,4-diol syn-18

Nach dem in Lit.⁵⁹ angegebenen Verfahren wurden 3.93 g (22 mmol) syn-12 in wässrigem Aceton mit NaHCO_3 hydrolisiert. Die Umsetzung verlief nahezu quantitativ. Mehrfache Kristallisation aus n-Pentan/ CH_2Cl_2 lieferte 0.831 g (27%) reines syn-18, Schmp. 97°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (s, 6H), 1.57 (s, 6H), 2.5 (br s, 2H, OH); IR (KBr): 3400-3200 (st, OH), 2940 (st, CH), 1695 (w, C=C), 1440 (δ_{as} , CH_3), 1375/1350 (δ_{sym} , CH_3), 1180, 1105, 1050 (st, C-O), 945 cm^{-1} . $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 7.5 (q, $^1J_{\text{CH}} = 125.0\text{ Hz}$), 18.4 (q, $^1J_{\text{CH}} = 124.6\text{ Hz}$), 79.9 (s, C-OH), 144.0 (s, C=). MS (70 eV): m/e = 142 (1%, M^+), 124 (27%, M^+-18), 123 (29%, M^+-19), 109 (41%, $\text{C}_8\text{H}_{13}/\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$), 99 (100%, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$).

8.3.5. Generierung des Tetramethylcyclobutadiendikations 20 und des 4-Chlortetramethylcyclobut-2-en-1-ylkations 21

Nach der in Literatur ³⁸ und Abschnitt 8.2. beschriebenen Methode wurde 20 aus syn-12 bzw. syn-18 dargestellt. 20 konnte auch mit Hilfe der in Abschnitt 2.2. beschriebenen Saundersapparatur erzeugt werden⁷¹. Dazu wurden 240 mg syn-12 gleichzeitig mit 0.8 ml SbF_5 auf eine Matrix von 3 ml SO_2ClF bei -196°C kondensiert, wobei das Kondensat zu Beginn fbl., gegen Ende schwach gelb gefärbt blieb und erst bei Erwärmen auf über -100°C eine rote Farbe annahm.

Das Hochvakuum, 5×10^{-5} Torr, wurde durch eine Hg-Diffusionspumpe mit vorgeschalteter Drehschieber-Vakuumpumpe der Fa. Brand erzeugt und mittels eines Penning-Vakuummeters AP-3 der Fa. Atlas bestimmt. Die Leitungsquerschnitte betrugen 30 mm, mindestens jedoch 15 mm. Duranglashähne und An-

schlüsse wurden mit Apiezon N Hochvakuumfett der Fa. Apiezon Products Ltd., London, gefettet. In die Zuleitungen zum Reaktionsgefäß waren HV-Teflonhähne (max. Belastbarkeit 10^{-7} Torr) eingesetzt. Um Meßgerät und Pumpen zu schützen, wurden zwei von innen und außen mit flüssiger Luft gekühlte doppelwandige Kühlfallen (Höhe 320 mm, Ø 80 mm) vorgeschaltet.

Zum Anschmelzen an Duranglas waren nur NMR-Röhrchen vom Typ 513-PP der Fa. Wilmad Glass Co., Inc. mit ähnlichem Ausdehnungskoeffizienten geeignet, die NMR-Lock/Referenzkapillare wurde zuvor eingesetzt und unter Schutzgas auf -196°C gekühlt. Der Ablauf zum NMR-Röhrchen wurde mit Gase umwickelt und auf -130°C vorgekühlt, die Zuleitungen, über die die Komponenten einkondensiert wurden, mit 50°C warmem Aceton freigehalten.

Die ^{13}C -NMR Spektren sind in Abschn. 2. dargestellt. Wurde syn-12 nur mit dem etwa vierfachen Überschuß an SbF_5 versetzt, blieb die Reaktion auf der Stufe des Monokations 21 (Abb.3) stehen.

8.3.6. Generierung der ESR-Proben

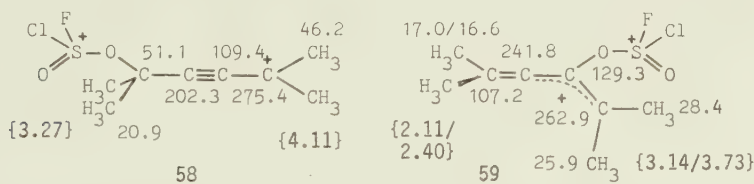
Unter den in Abschn.8.2. beschriebenen Bedingungen wurden frisch sublimierte 1-2 mg schwere Kristalle von syn-12 in dickwandige Quarzglas-ESR-Röhrchen ($\varnothing_a = 5$ mm, $\varnothing_i = 2$ mm) eingebracht, mit SO_2ClF bei -80 bis -90°C überschichtet und nach Zugabe des achtfachen Überschusses an SbF_5 vorsichtig zur Reaktion gebracht. Die schwach rötlich gefärbte Lösung zeigte bei -80°C nach gelungener Generierung kein ESR-Signal, sondern erst nach Erwärmen auf ca. -30°C unter gleichzeitiger Schwarzfärbung. Falls die Probe keine ESR-Signale zeigte, konnten diese auch nicht durch Bestrahlen mit von einer 1 kW Hg-Xe-Hochdrucklampe (Typ Hanovia 977 B-1) erzeugtem UV-Licht hervorgerufen werden.

8.3.7. 2,5-Dimethylhex-3-in-2,5-diol 52

52 ist eine von EGA/Aldrich käufliche Verbindung; fbl. Kristalle, Schmp. 95°C. $^1\text{H-NMR}$ (1:1 Volumenteile $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$): δ = 1.50 (s, 12H), 2.78 (s, 2H, OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 31.4 (q, CH_3), 64.9 (s, C-OH), 86.8 (s, $\text{C}\equiv$).

8.3.8. Folgeprodukte von 55 in magischer Säure (Abschn.4.2.1.)

Erwärmt man eine SO_2ClF -Lösung von 55 über -50°C, dann zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum bis zu vierzehn neue Signale in verschiedenen Intensitäten bei gleichzeitiger Verringerung des Signal/Rausch-Verhältnisses: δ = 275.4 (s), 262.9 (s), 241.8 (s), 202.3 (s), 129.3 (s/tr), 109.4 (s), 107.2 (s), 51.1 (s/tr), 46.2 (q), 28.4(q), 25.9 (q), 20.9 (br q), 17.0 (q), 16.6 (q), 16.6 (q). Da sowohl der magic acid Komplex $\text{FSO}_2\text{-O-SbF}_5^-$ als auch SbF_6^- oder mehrkernige Antimonate schlechte Nucleophile sind, wurde der Angriff eines Lösungsmittelmoleküls formuliert und die Signale wie folgt zugeordnet:



In Klammern sind die nach Intensität und Verschiebung zugeordneten $^1\text{H-NMR}$ Signale angegeben. Eine Erklärung, warum für die beiden enantiotopen Methylgruppen in 59 bisweilen (!) zwei verschiedene Signale auftreten, könnte in der einseitigen Komplexbildung durch ein Gegenion gesehen werden. Die gegebene Interpretation ist trotz vieler Hinweise auf ihre Richtigkeit als Diskussionsgrundlage anzusehen, da stets nur ein Gemisch beobachtet werden konnte.

8.3.9. 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhex-3-in 61

Wenn Diol 52 mit dem zehnfachen Überschuß MeOH und einigen ml konz. H_2SO_4 versetzt wurde, verfärbte sich die Lsg. bereits bei $0^\circ C$ schwarz. Nach drei Std. Rückfluß, Neutralisation und mehrfacher Destillation erhielt man noch immer verunreinigtes 61 in weniger als 20% Ausbeute.

Mehrere Versuche, 61 durch Umsetzung von 52 mit BuLitium in n-Hexan und Quenchen mit Methyljodid darzustellen, führten zu Gemischen aus BuIodid (^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.7 (tr, α - CH_2), 13.0 (q, CH_3), 23.6 (tr, γ - CH_2), 35.5 (tr, β - CH_2) und Oktan (^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.1 (q, CH_3), 22.7 (tr, CH_2 , C-2/7), 29.4 (tr, CH_2 , C-3/6), 31.9 (tr, CH_2 , C-4/5).

20 g (0.14 mol) 52 wurden in ca. 30 ml THF aufgenommen und zu 2.5 g (0.36 val) Lithiumpuder (0.5-1% Na, Metallges. AG Frankfurt), suspendiert in 100 ml abs. THF, zugetropft, und das Gemisch 24 Std. unter Rfl. gehalten. Bei $0^\circ C$ wurden anschließend 12.9 ml (0.32 mol) Methyljodid zugetropft und 12 Std. bei Rt. gerührt. Nach dem Abziehen von THF und Zugabe von Et_2O wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. neutralisiert, mit mehreren Portionen Et_2O extrahiert und die vereinten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt, 15.08 g, wurde bei $59-61^\circ C/12$ Torr destilliert, in 20 ml abs. Et_2O aufgenommen und über CaH_2 getrocknet. Nach fraktionierter Destillation bei $57^\circ C/0.03$ Torr wurden 8.1 g (54%) 61 als fbl. Flüssigkeit erhalten.

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.38 (s, 12H), 3.27 (s, 6H); IR (Film): 2980-2930 (st, CH), 2820, 1380/1360 (δ_{sym} , CH_3), 1265 (st), 1175/1155 (st), 1080 (st, C-O), 880, 760 cm^{-1} ; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 28.3 (q, CH_3), 51.4 (q, OCH_3), 70.3 (s, C-O), 85.8 (s, C $\equiv$); MS (70eV): m/e = 155 (100%, M^+-CH_3), 125 (38%, $C_8H_{13}O$), 123 (87%, $C_8H_{11}O$).

8.3.10. Bei der Umsetzung von 61 mit $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ erhaltene Folgeprodukte

Wie in Abschn.4.2.2. beschrieben, entsteht aus dem doppelt protonierten Diol 62 bei -80°C langsam unter Abgabe eines Moleküls Methanol das Dikation 63. Erwärmt man die Probe auf -80°C , werden folgende Signale im ^{13}C -NMR Spektrum sichtbar (Lgm. SO_2ClF): $\delta = 271.4$ (s), 251.7 (s), 213.3 (s), 198.3 (s), 164.1 (br s/tr), 130.9 (s), 118.8 (s), 110.7 (s), 45.3 (q), 41.9 (q ?), 41.4 (s), 40.5 (q), 26.3 (q) und 24.9 (q).

Davon wurden durch Vergleich mit Tab.8 dem Kation 55 zugeordnet: 251.7 (246.4), 198.3 (203.3), 164.1 (160.8), 130.9 (133.5), 118.8 (120.3), 40.5 (40.4), 24.9 (21.0). Die übrigen Signale wurden 58 gegenübergestellt (Abschn.8.3.8.): 271.4 (275.4), 213.3 (202.3), 110.7 (109.4), 45.3 (46.2), 41.4 (51.1), 26.3 (20.9).

Ob die zum Teil erheblichen Abweichungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen nur durch das unterschiedliche Medium bedingt sind, oder ob im Fall von 58 auch ein anderes Nucleophil vorliegt, konnte unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht geklärt werden. Wegen der hohen Reaktivität und entsprechend geringen Selektivität wurden weitere Versuche mit 61 unterlassen.

8.3.11. Versuchte Darstellung eines $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_2$ -Isomeren (67/68)

1.2 g (9.5 mval) AgF wurden unter Lichtausschluß in 10 ml abs. Et_2O suspendiert und bei Rt. mit 728 mg (2 mmol) des Diiodids 86 unter N_2 -Atmosphäre versetzt. Nach Rühren über Nacht und Einengen der Lsg. konnten an Hand des ^1H -NMR Spektrums unumgesetztes 86, Dienin 104 und eine weitere Verbindung nachgewiesen werden, die entweder ein Dublett bei 1.60 ppm mit

$^3J_{\text{HF}} = 19.2$ Hz oder zwei Singulets bei 1.44 und 1.76 ppm besitzt. Auf Grund des geringen Produktanteils (ca. 10%) von 67 (?) erschien eine Trennung nur wenig sinnvoll.

8.3.12. 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhex-3-in 69 und 2-Chlor-5-Hydroxy-2,5-dimethylhex-3-in 70

20 g (0.14 mol) 52 wurden in 200 ml abs. CHCl_3 gelöst, mit 40 g wfr. MgSO_4 versetzt und auf 0°C abgekühlt. Nachdem 18 Std. ein schwacher HCl -Gasstrom durch die Lösung geleitet worden war, wurde mit N_2 gespült und mit festem NaHCO_3 neutralisiert, abdekantiert, das Lgm. bei $22^\circ\text{C}/14$ Torr abgezogen und 69 bei $57\text{--}59^\circ\text{C}/14$ Torr fraktioniert destilliert. Bei höherer Temperatur ging monochloriertes 70 über. In unpolaren Lgm. sanken die Ausbeuten drastisch ab.

Ausbeute an 69 : 18.05 g (72%). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.84$ (s, 12H); IR (Film): 2990–2930 (CH), 1450 (w, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1370 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1285 (st), 1125 (st), 855, 705 (w, C-Cl) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.6$ (q), 57.2 (s, C-Cl), 80.3 (s, C).

Nach mehrmaligem Umkristallisieren in verschiedenen Lgm. wurde 70 in Form fbl. Kristalle erhalten, Schmp. 36°C . $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.46$ (s, 6H), 1.82 (s, 6H), OH stark verbreitert; IR (KBr): 3400 (br st, OH), 2980–2940 (CH), 1630 (w), 1450 (w), 1365 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1270 (st), 1165/1115 (st), 950, 890, 810, 655 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.2$ (q), 34.8 (q), 57.8 (s, C-Cl), 64.9 (s, C-OH), 84.7 (s, $\text{C}\equiv$), 88.5 (s, $\text{C}\equiv$); MS (96eV): m/e = 147/145 (33/100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 + 2/\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 125 (28%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 109 (46%, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}^+$).

8.3.13. 3,4-Dichlor-2,5-dimethylhexa-2,4-dien 71

Nach Lit.190 wurde eine Mischung aus 20 g (0.14 mol) 52, 24 g wfr. MgSO_4 , 120 ml konz. HCl und 50 mg Hydrochinon bei 0°C 16 Std. gerührt, mit einer leichten Fraktion Petrolether extrahiert und über festem $\text{NaHCO}_3/\text{MgSO}_4$ getrocknet. Die Rohausbeute von 22.9 g (91%) wurde fraktioniert destilliert. Der Hauptanteil, 69 (16.2 g, 65%), ging bei $57-59^\circ\text{C}/14$ Torr über, bei $74-75^\circ\text{C}/14$ Torr wurden 3.5 g (14%) reines 71 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.75$ (s, 6H), 1.90 (s, 6H); IR (Film): 2990-2860 (st, CH), 1630 (konj. C=C), 1440 (br st, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1370 (st, $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1250, 1080, 1030 (st), 865 (st), 780 (st) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.9/21.1$ (2 q), 122.9 (s, =C-Cl), 134.2 (s, =C<); MS (70eV): m/e = 182/180/178 (10/68/96%, $\text{M}^+ + 4/\text{M}^+ + 2/\text{M}^+$), 145/143 (40/100%, $\text{M}^+ - \text{Cl} + 2/\text{M}^+ - \text{Cl}$), 107 (79%, C_8H_{11}); UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lge) = 241 nm (3.5).

8.3.14. Im Zusammenhang mit der Generierung von 72 beobachtete Spezies

Wurde 69 mit SbF_5 in SO_2ClF umgesetzt, erhielt man im Temperaturbereich von -100 bis -50°C neben den Signalen von 72 und 74 auch die folgenden, angegeben für -95°C : $\delta = 256.2$ (s), 241.1 (s), 130.9 (s), 118.1 (s), 113.5 (s), 108.0 (s), 48.0 (q ?), 36(q), 28.3 (q), 27.6 (q), 25.4 (q), 16.8 (q) und 13.1 (q) ppm. Davon wurden durch Vergleich mit 59 (Abschn.8.3.8.) zugeordnet: 256.2 (262.9 ?), 241.1 (241.8), 130.9 (129.3), 108.0 (107.2), 28.3 (28.4), 27.6 (25.9), 16.8 (17.0).

Wurde 71 als Edukt gewählt, so konnte neben 72 in der überwiegenden Zahl der Spektren nur der 74 entsprechende Signalsatz beobachtet werden.

8.3.15. 2,5-Dibrom-2,5-dimethylhex-3-in 77

20 g (0.14 mol) 52 wurden in 100 ml n-Hexan gelöst und bei 0°C mit 9.4 ml (0.10 mol) PBr_3 versetzt. Nach 4 Std. ließ man die Mischung über Nacht auf Rt. erwärmen, goß sie auf 400 g Eis/100 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. und extrahierte zweimal mit je 25 ml n-Hexan, nachdem die organische Phase abgetrennt war. Die vereinten Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lgm. bei 20°C/14 Torr abgezogen. Ausbeute an Rohprodukt: 31.65 g (84%). Fraktionierte Destillation bei 45-48°C/0.08 Torr ergab 8.8 g (28%) 77, das mit 78 zu <5% verunreinigt war, als farblose Flüssigkeit, die leicht zu 78 bei Rt. isomerisiert und sich an der Luft gelb verfärbt (Lit.Schmp.77¹⁹³: 46°C). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.01 (s, 12H); IR (Film): 2990-2920 (CH), 1450 (δ_{as} CH_3), 1380/1360 (δ_{sym} CH_3), 1280 (br st), 1105 (br st), 1010, 840 (st), 670 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 36.0 (q), 47.7 (s, C-Br), 88.2 (s, C $\equiv$).

8.3.16 3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexa-2,4-dien 78

12.1 g (85 mmol) 52 wurden in 450 ml eines Gemisches aus CH_2Cl_2 und einer leichten Fraktion Petrolether (1:3 Volumenteile) gelöst und auf 0°C gekühlt. In einem zweiten Kolben wurden 100 ml Tetralin und 2 g Eisenfeilschnee vorgelegt und bei Rt. 20 ml Br_2 langsam zutropft. Das entstehende HBr-Gas wurde über eine mit Tetralin gefüllte Waschflasche und eine Kühlfalle (-80°C) durch eine Tauchfritte 6 Std. in die Lsg. von 52 eingeleitet. Nach Neutralisation mit ges. NaHCO_3 -Lsg., mehrfachem Extrahieren und Trocknen der vereinten organischen Phasen über MgSO_4 wurden 21.7 g (95%) 78 als fbl. Kristalle erhalten und durch Sublimation bei 50°C/12 Torr gereinigt; Schmp. 36°C (Lit.Schmp.¹⁹³: 39°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.75$ (s, 6H), 1.93 (s, 6H); IR (KBr): 3000-2860 (CH), 1620 (konj. C=C), 1445 (br δ_{as} CH_3), 1370 (δ_{sym} CH_3), 1235, 1070, 1010 (st, Br-C=), 855, 840, 725 (st, C-Br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.3$ (q), 24.1 (q), 116.3 (s, Br-C=), 136.5 (s, =C<); MS (96eV): m/e = 270/268/266 (23/50/25%, $\text{M}^+ + 4/\text{M}^+ + 2/\text{M}^+$), 189/187 (64/66%, $\text{M}^+ - \text{Br} + 2/\text{M}^+ - \text{Br}$), 108 (100%, C_8H_{12}); UV(n-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 245.5 nm (3.2).

8.3.17. 3-Brom-2,2,5,5-tetramethyl- Δ^3 -dihydrofuran 79

Wird nur CH_2Cl_2 als Lgm. verwendet, so erhält man nach dem Einleiten von HBr-Gas in die Lsg. von Diol 52 (s. Abschn. 8.3.16.) ein Gemisch verschiedener Bromkohlenwasserstoffe, die bei dem Versuch der gaschromatographischen Trennung (DEGS, 5 m, 80 bis 120°C) unter Abspaltung und teilweise erneuter Anlagerung von HBr oder H_2O in noch komplexere Produktgemische übergehen. Neben Dienin 104 konnte nur 79, eine fbl. Flüssigkeit, eindeutig identifiziert und sauber abgetrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.28$ (s, 6H), 1.31 (s, 6H), 5.75 (s, 1H); IR (Film): 2970-2920 (st, CH), 1630 (C=), 1460 (δ_{as} CH_3), 1370-1360 (δ_{sym} CH_3), 1290, 1170-1140, 990 (st, Br-C=), 890 (st) cm^{-1} ; MS (96eV): m/e = 206/204 (<1%, $\text{M}^+ + 2/\text{M}^+$), 191/189 (75/75%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 + 2/\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 110 (100%, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.1$ (q), 29.4 (q), 85.8 (s), 87.9 (s), 124.4 (s, Br-C=), 133.1 (d, H-C=).

8.3.18. Standardansatz zur Generierung einer Probe im supersauren Medium

0.65 ml (8.8 mmol, ca. 8 facher Überschuß) SbF_5 (M 216.74; $\rho_{20} \sim 2.993$) wurden unter Argonatmosphäre in ein ^{13}C -NMR Röhrchen transferiert und auf -80°C abgekühlt. Unter den gleichen Bedingungen wurden 2 ml SO_2ClF überschichtet und SbF_5 unter langsamem Erwärmen in Lösung gebracht. Im Argon-gegenstrom wurde nun die Referenzkapillare { 1:1 Volumenteile Dimethylether [Schmp. -138.5°C , Sdp.₇₆₀ -23°C ; ^1H -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{TMS}$ -Aceton- d_6 Kapillare/ -90°C): $\delta = 3.03$ ppm; ^{13}C -NMR (w.o.): $\delta = 59.5$ ppm (qq, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 139.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 5.3$ Hz)] und Aceton- d_6 [Schmp. -93.0°C , Sdp.₇₆₀ 55.5°C ; ^{13}C -NMR (w.o.): $\delta = 29.1$ (Septett, CD_3), 206.2 (s, C=O)] eingesetzt und die Lsg. auf -110°C abgekühlt. 295 mg (1.1 mmol) frisch sublimiertes, feinkristallines Dibromid 78 (M 268.00) wurden unter Argon auf -130°C abgekühlt und in kleinen Portionen in die klare fbl. Lsg. transferiert, die sich langsam gelb färbte, wenn 78 in Lsg. ging. Nach etwa einer Stunde war die Zugabe beendet, das ^{13}C -NMR Röhrchen wurde luftdicht verschlossen und in die auf -100°C vorgekühlte NMR-Sonde eingebracht.

Die theoretisch bei etwa -140°C aufzuführenden Messungen scheiterten an der notwendigen hohen SbF_5 -Konzentration. Diese verursachte ein Ausfrieren der Mischung bei Temperaturen unterhalb von -105°C .

8.3.19 3,4-Diod-2,5-dimethylhexa-2,4-dien 86 und 3,4-Diod-2,2,5,5-tetramethyl- Δ^3 -dihydrofuran 90

14.2 g (0.1 mol) 52 wurden in 300 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach Zugabe von 15 g wfr. MgSO_4 unter N_2 -Atmosphäre auf 0°C abgekühlt. Nach langsamem Zutropfen von 52.8 ml (89.8 g) 57%iger Iodwasserstoffsäure wurde 6 Std. ge-

rührt und mit festem NaHCO_3 neutralisiert. Um das entstandene I_2 abzutrennen, wurde anschließend mit mehreren kleinen Portionen ges. NaHSO_3 -Lsg. oder ges. NaS_2O_3 -Lsg. ausgeschüttelt. Das erhaltene Rohprodukt, 37.1 g, das nach üblichem Aufarbeiten ^1H -NMR spektroskopisch untersucht wurde, enthielt 34% 86 und 66% 90. Die Komponenten wurden mittels Säulenchromatographie ($\emptyset_1$ 20 mm, L 400 mm) an Kieselgel 60 (Merck, 0.2-0.5 mm Korngrösse) bei zunehmender Polarität des zur Eluation verwendeten Petrolether/Methylenchlorid-Gemisches getrennt.

86; fbl. Kristalle, Schmp. 79°C (Lit. Schmp. 75°C^{268}), gut löslich in Aceton, schwer löslich in Ethanol.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.73 (s, 6H), 1.97 (s, 6H); IR (KBr): 2990-2840 (CH), 1630 (w), 1595 (konj. C=C), 1430 (br st, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1360 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1215, 1205, 1060, 995 (st), 840, 820, 695 (st) cm^{-1} ; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.2 (q), 29.8 (q), 100.7 (s, I-C=), 140.0 (s, =C<); MS (70eV): m/e = 362 (15%, M^+), 235 (100%, $\text{M}^+ - \text{I}$), 108 (85%, C_8H_{12}), 93 (56%, C_7H_9); UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lge) = 263.9 nm (3.6).

90; fbl. Kristalle, Schmp. 110°C , nur in geringem Maß licht- und luftempfindlich.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.36 (s, 12H); IR (KBr): 2980-2920 (CH), 1590 (C=C), 1450 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1370/1360 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1260, 1240 (br), 1170 (st), 995 (st), 880 (st), 815, 705 (w) cm^{-1} ; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 28.9 (q, CH_3), 91.2 (s, C<), 113.0 (s, I-C=); MS (70eV): m/e = 378 (7%, M^+), 363 (87%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 236 (100%, $\text{C}_7\text{H}_9\text{OI}$), 109 (23%, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$); Hochauflösung MAT 311 A, $\text{M}/\Delta\text{M}$ = 10000: m/e = 377.898095 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OI}_2$; theor. 377.898130), 362.874714 ($\text{C}_7\text{H}_9\text{OI}_2$; theor. 362.874656), 235.970084 ($\text{C}_7\text{H}_9\text{OI}$; theor. 235.969996).

8.3.20. Reaktivität von Diiodid 90 gegenüber Silberfluorid

2 g (15.8 mmol) AgF wurden unter N_2 -Atmosphäre und Lichtausschluß in 20 ml abs. Et_2O suspendiert und bei $0^\circ C$ mit 1.272 g (3.3 mmol) 90 versetzt, das zuvor in 10 ml abs. Et_2O gelöst wurde. Man ließ die Lsg. unter Rühren über Nacht auf Rt. erwärmen, dekantierte ab und zog den Et_2O bei $20^\circ C/14$ Torr ab. Es wurden 1.015 g (80%) 90 in Form feiner fbl. Kristalle unumgesetzt zurückerhalten.

Unter den gleichen Bedingungen reagierte 86 völlig unter Abscheidung von AgI ab und polymerisierte entweder direkt über das intermediär gebildete Vinylkation oder über Hexatrien 101 als Zwischenstufe.

8.3.21. 2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien 101

In einem 100 ml N_2 -Kolben wurden unter Argonatmosphäre 375 mg hochaktives Li-Puder (0.5-1% Na, Metallges. AG Frankfurt) in 10 ml abs. Et_2O suspendiert und 1.68 ml (0.027 mol) CH_3I in 10 ml abs. Et_2O zunächst vorsichtig bei Rt., nach Einsetzen der Trübung bei $0^\circ C$ zugetropft. Nach 12 Std. wurde die Grignardlsg. transferiert, auf $-80^\circ C$ gekühlt, und 3.61 g (13.5 mmol) 78, gelöst in 20 ml abs. THF, innerhalb von 2 Std. zugetropft. Nach weiteren 2 Std. wurde auf $0^\circ C$ erwärmt, mit eiskalter ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt, die organische Et_2O/THF -Phase abgetrennt (unter Argon) und über wfr. $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen der Lgm. verblieben 1.39 g (95%) 101 als fbl. feine Kristallnadeln, die an der Luft rasch zu einem weißen Polymer oxidiert werden (Lit.Schmp. ¹⁹⁰ $40^\circ C$).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 1.87 (s, 12H); IR (CCl_4): 2970-2840 (st, CH), 2700 (w), 1900 (w), 1645 (=C=), 1440/1430 ($\delta_{as} CH_3$), 1360/1350 ($\delta_{sym} CH_3$), 1255 (br),

1200, 1140 (br), 1055 (st) cm^{-1} ; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.9$ (q, CH_3), 107.4 (s, $=\text{C}<$), 153.0 (s, $=\text{C}=\text{}$).

8.3.22. 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien-3-in 104

20 g (0.14 mol) 52 wurden in 150 ml n-Hexan suspendiert und mit 15 ml konz. H_3PO_4 versetzt. Nach 10 Std. Rfl. wurde die dann tiefrote Lsg. mit eiskalter ges. NaHCO_3 -Lsg. und festem Na_2CO_3 neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und über wfr. MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt, 10.45 g, wurde fraktioniert destilliert. Bei $22^\circ\text{C}/14$ Torr gingen 3.05 g (21%) reines 104 als schwachgelb gefärbte Flüssigkeit über.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.9$ (mult, 6H), 5.2 (mult, 4H); IR (Film): 3100, 2980-2930 (CH), 1615 (br, $\text{C}=\text{}$), 1455, 1430 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1375 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1320 (st), 895 (st) cm^{-1} ; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.1$ (q), 89.4 (s, $\text{C}\equiv$), 121.1 (tr, $=\text{CH}_2$), 126.7 (s, $>\text{C}=\text{}$); MS (70eV): $m/e = 108$ (32%, $\text{M}^+ + 2$, H_2 -Addition?), 106 (100%, M^+), 93 (96%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 + 2$ (?)), 91 (94%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 65 (82%, C_5H_5).

8.3.23. 3,3-Dimethylbut-1-in 113

Ausgehend von Pinakolon ($\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)_3$) wurde 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan 112 durch Umsetzung mit PCl_5 in 84% Ausbeute gewonnen²²⁴. 102.5 g (0.66 mol) des kristallinen fbl. Dichlorids wurden mit dem achtfachen Überschuß mechanisch feingepudertem KOH, 300 g, bei 0°C innig vermischt, mit 15 ml EtOH angefeuchtet, und das Gemisch auf 150°C erwärmt. Das bei $37^\circ\text{C}/760$ Torr siedende 113 wurde in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-80°C) einkondensiert. Nach der Reindestillation erhielt man 18.9 g (35%) 113.

als fbl. Flüssigkeit²⁶⁹.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.23 (s, 9H), 1.90 (s, 1H); IR (Film): 3320 (st, H-C $\equiv$), 3000-2880 (st, CH), 1480/1460 (w, δ_{as} CH $_3$), 1365 (w, δ_{sym} CH $_3$), 1250-1210 (w) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.2 (s, CMe_3), 30.9 (q, CH $_3$), 66.7 (d, H-C $\equiv$), 92.7 (s, C $\equiv$) (s.a.Lit.228).

8.3.24. 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in 102 und

2,2,5,5,6,6,9,9-Octamethyldeca-3,7-diin 116

Analog Lit.189 wurde 113 zu 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol 114 in 47% Ausbeute umgesetzt, bezogen auf bei 61-62°C/18 Torr fraktioniertes Produkt.

114 bildete fbl. Kristalle aus, Schmp. 26°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.20 (s, 9H), 1.41 (s, 6H), 1.6 (br s, OH); IR (KBr): 3400 (br st, OH), 2960 (st, CH), 1460 (w), 1360 (δ_{sym} CH $_3$), 1270, 1200 (w), 1160 (br), 950, 855 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.1 (s, CMe_3), 31.1 (q, 3CH $_3$), 31.9 (q, 2 CH $_3$), 64.9 (s, C-OH), 83.8 (s, C $\equiv$), 90.2 (s, C $\equiv$).

Der Alkohol 114 wurde mit konz. HCl in 85% Ausbeute zu 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-3-in 115, einer fbl., bei 81°C/100 Torr siedenden Flüssigkeit umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.23 (s, 9H), 1.79 (s, 6H); IR (Film): 2980 (st, CH), 2240 (w, C $\equiv$ C), 1460 (δ_{as} CH $_3$), 1370 (st, tert-Bu), 1285 (st), 1210, 1120 (st), 895, 800, 650 (C-Cl) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.2 (s, CMe_3), 30.8 (q, 3 CH $_3$), 35.3 (q, 2 CH $_3$), 58.3 (s, C-Cl), 82.0 (s, C $\equiv$), 92.3 (s, C $\equiv$).

Verbindung 102¹⁸⁹ wurde als fbl. Flüssigkeit in 43% Ausbeute aus 115 und CH_3MgI - an Stelle von CH_3MgBr ²⁷⁰ - erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.16 (s, 18H); IR (Film): 2970-2870 (st, CH), 1480/1460 (δ_{as} CH $_3$), 1360 (st, tert-Bu), 1290 (st), 1210, 895 (w) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$

(CDCl_3): $\delta = 27.2$ (s, CMe_3), 31.6 (q, CH_3), 87.1 (s, $\text{C}\equiv$); MS (90eV): $m/e = 138$ (34%, M^+), 123 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 107 (21%, C_8H_{11}), 81 (52%, C_6H_9).

Verwendet man CH_3Li zur Umsetzung, so entsteht überwiegend das bereits zuvor als Nebenprodukt identifizierte Diin 116. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man 116 in 53% Ausbeute in Form fbl. Kristalle, Schmp. $104\text{--}105^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.19/1.22$ (bei 60 MHz zwei sich überlappende Singulets); IR (KBr): 2960 (st, CH), 1460 (br, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1360 (tert-Bu), 1270 (st), 1200 , 1140 , 980 (w) cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.1$ (q, 4CH_3), 27.3 (s, CMe_3), 31.4 (q, 6CH_3), 37.8 (s, CMe_2), 84.0 (s, $\text{C}\equiv$), 89.6 (s, $\text{C}\equiv$); MS (70eV): $m/e = 246$ (3%, M^+), 231 (6%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 189 (17%, $\text{M}^+ - \text{tert-Bu}$), 123 (100%, $\text{M}^+/2$), 81 (63%, C_6H_9).

8.3.25. Umsetzung von 1-Formyloxybut-2-in 145 mit AlCl_3

145 entsteht unter modifizierten Bedingungen als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 10 zu 11 ⁵⁶.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.88$ (tr, $^5J = 2.4$ Hz, 3H), 4.73 (q, $^5J = 2.4$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H); IR (Film): 2920 (st, CH), 2740 (w, CHO), 2240 ($\text{C}\equiv$), 1730 (st, C=O), 1450 (w, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1365 (w, $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$), 1270 , 1160 (br st, C-O), 1010 (br w), 900 (br w) cm^{-1} .

Während 145 mit $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}/\text{Cl}_2$ polymerisiert, bildet sich sofort eine tiefrote bis schwarzviolette Lsg., wenn man 6.86 g (70 mmol) 145 in 10 ml CH_2Cl_2 löst und zu einer Suspension von 4.8 g frisch sublimiertem AlCl_3 (36 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 unter N_2 -Atmosphäre bei 0°C tropfen läßt (Abschn.6.3.).

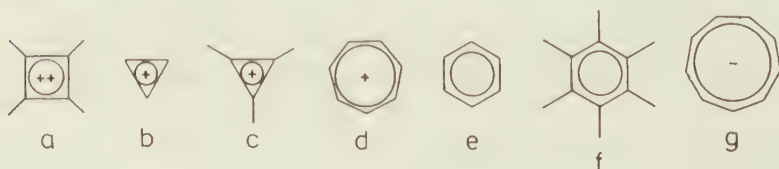
9. Anhang

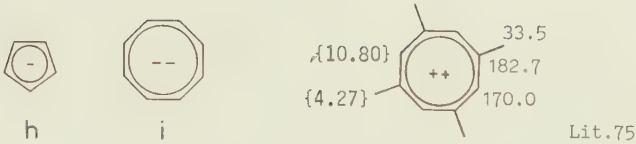
9.1. Die Spiesecke-Schneider Korrelation

Zur Berechnung der Spiesecke-Schneider Korrelation⁷⁷ (Abb.7) wurde das festgespeicherte Programm zur Durchführung der linearen Regression des Kleinrechners Texas Instruments SR-51A verwendet. Die Steigung wurde nur aus den Daten für das Tropyliumkation, Benzol und das Cyclopentadienylanion ermittelt.

Verbindung	$\pi\text{-e}^-$ -Dichte ρ pro Ring-C-Atom	^{13}C -NMR Daten [ppm] Ring-C Methyl-C	^1H -NMR Daten [ppm] H CH_3	Lit.
a	1 - 2/4 0.5	209.7 18.8	- 4.11	37
b	1 - 1/3 0.6	175.0 -	10.87 -	271
c	1 - 1/3 0.6	n.r. n.r.	- 2.80-2.95	272,273
d	1 - 1/7 0.857	156.3 -	9.17 -	77
e	1	128.7 -	7.26 -	159
f	1	132.0 16.8	- 2.21	159
g	1 + 1/9 1.1	109.7 -	6.72 -	77,274
h	1 + 1/5 1.2	103.0 -	5.69 -	77
i	1 + 2/8 1.25	86.2 -	5.74 -	77,82

n.r. = in der Literatur nicht berichtet; ^{13}C : slope -153.7270642; intcp 285.9885321.





9.2. Bestimmung des Flipwinkels α in der ^{13}C -NMR Spektroskopie

Der optimale Wert des Flipwinkels α wurde von Ernst theoretisch bestimmt,

$$\alpha_{\text{opt}} = \arccos e^{-\frac{T_A}{T_1}} \quad (13)$$

wobei T_A die Acquisitionszeit und T_1 die durchschnittliche Spin-Gitter-Relaxationszeit der betreffenden Kernsorte bedeuten^{8,86,87,275}.

Ein RF-Feld $\vec{B}_1$, das über einen kurzen Zeitintervall τ senkrecht zu $\vec{B}_0$ eingestrahlt wird, führt zu einer Auslenkung der z-Magnetisierung M um den Winkel α im rotierenden Rahmen,

$$\alpha \text{ (rad)} = \gamma_N B_1 \tau \quad (14)$$

wobei γ_N das gyromagnetische Verhältnis der untersuchten Kernsorte N ist.

$$\gamma_N = \frac{\gamma_N}{2\pi} = \frac{e}{4\pi m_p} \times g_N \quad \text{mit} \quad \frac{e}{4\pi m_p} = 7.62 \text{ kHz/mT} \quad (15)$$

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ($C = \text{As}$); $m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$; g_N aus Tab.6(Abschn.3.3.); $10^{-6} [\text{kHz/mT}] \hat{=} [\text{Hz/T}] \hat{=} [\text{As/kg}]$.

τ bezeichnet man als Pulsdauer oder Pulsbreite. Die Amplitude des RF-Fel-

des B_1 wird auf die beobachtete Kernsorte abgestimmt^{86,87}. Übliche Werte für B_1 sind 5.87 - 0.12 mT (^1H) bzw. 23.3 - 0.46 mT (^{13}C).

Beispiel: $B_1 = 1.2 \text{ mT}$, $g_N(^{13}\text{C}) = 1.4043$, $\alpha(90^\circ) = 1.5708$

$$\Rightarrow \tau_{90}(^{13}\text{C}) = \alpha/\gamma_N \times B_1 = 1.5708/67.23 \times 10^3 \times 1.2 \text{ sec} = 19.5 \text{ } \mu\text{sec}.$$

9.3. Larmorfrequenzen ν von ^1H - und ^{13}C -Kernen in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion B_0 .

B_0 [T]	1.41	2.12	2.35	6.35	9.40
$\nu(^1\text{H})$ [MHz]	60	90	100	270	400
$\nu(^{13}\text{C})$ [MHz] [§]	15.09	22.63	25.14	67.89	100.57

$$^{\S} g_{\text{H}}/g_{\text{C}} = 3.9773; \quad \omega = 2\pi\nu.$$

Beispiel: $g_{\text{H}} = 5.5854$ (Tab.6).

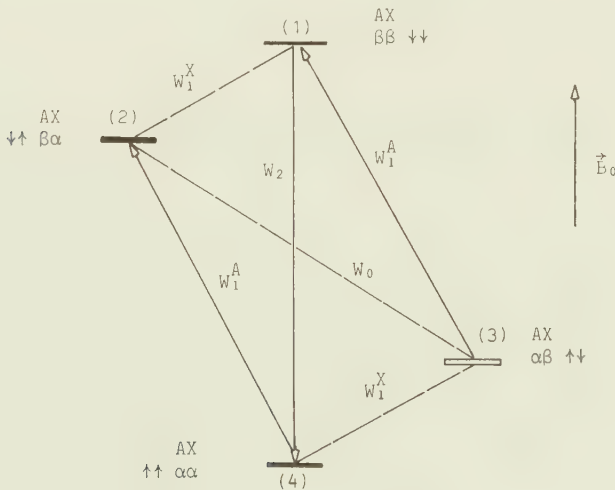
$$\nu_0 = \gamma_N \times B_0 \quad (16)$$

Mit Gl.(15) und (16) gilt dann:

$$\nu_0(^1\text{H}) = 7.62 \times 10^6 \text{ Hz/T} \times 5.5854 \times 2.35 \text{ T} = 100 \text{ MHz.}$$

9.4. Der heteronukleare NOE-Effekt in der NMR-Spektroskopie²⁷⁶

Zur Erklärung dient ein qualitatives Solomon-Termschema für zwei unterschiedliche Kerne mit dem jeweiligen Kernspin $I = 1/2$, dem einfachsten Fall in der NMR-Spektroskopie^{91,92,93}. A stellt einen empfindlichen Kern dar (z.B. ^1H mit $\gamma_N = 26.751 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$; Lit.8), X einen unempfindlichen Kern (z.B. ^{13}C mit $\gamma_N = 6.7263 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$; Lit.8). Als $\alpha (\uparrow)$ soll der energieärmere Zustand bezeichnet werden, bei dem der Kernspin in Feldrichtung zeigt, für $\beta (\downarrow)$ gilt entsprechendes umgekehrt. W sind die Übergangswahrscheinlichkeiten, der untere Index zeigt die Änderung der Quantenzahl beim Übergang an, der obere, für welchen Kern die Änderung eintritt.



Durch Einstrahlen der A(^1H)-Frequenz wird Spinpopulation von (3) über (1) und (4) nach (2) transferiert, somit ist (3) unterbesetzt, (2) dagegen

überbesetzt. Damit wächst die Übergangswahrscheinlichkeit W_1^X . Voraussetzung ist allerdings, daß W_2 wesentlich größer ist als W_0 . Bei Abwesenheit anderer Relaxationsmechanismen gilt im Fall der Dipol-Dipol-Kopplung die Beziehung

$$W_2 : W_1^X : W_0 = 1 : 1/4 : 1/6 \quad (17)$$

und man errechnet für $A = {}^1\text{H}$ und $X = {}^{13}\text{C}$ nach

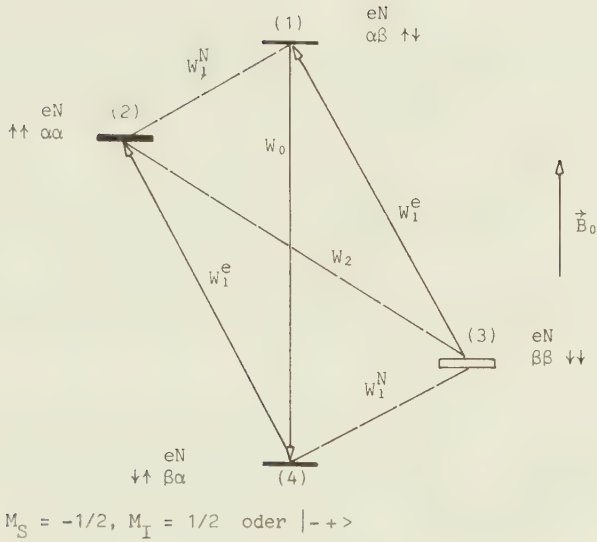
$$\frac{\langle M_z^X \rangle}{\langle M_z^X \rangle_0} = 1 + \frac{W_2 - W_0}{2W_1^X + W_2 - W_0} \times \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_X} \right) = 2.988 \quad (18)$$

für das Verhältnis der magnetischen Polarisierung des X-Kernes mit und ohne Entkopplung des A-Kernes.

9.5. Der Overhauser-Effekt in der ESR-Spektroskopie

Analog läßt sich das Solomon-Termschema auf eine Kern-Elektronen-Wechselwirkung anwenden, falls Kern und Elektron spin-spin-gekoppelt sind^{93,277}.

Die Doppelquantenübergänge W_0 und W_2 sind folgerichtig vertauscht, das Elektron e hat wegen seiner negativen Ladung umgekehrtes Vorzeichen, d.h., der Elektronenspin ist im Grundzustand antiparallel zum äußeren angelegten Magnetfeld $\vec{H}_0$ ausgerichtet¹⁰. Sättigung der Elektronenresonanz unter der Bedingung, daß $W_0 \gg W_2$, führt zu einer Verschiebung der Spinpopulation gemäß (3) $\rightarrow$ (1) $\rightarrow$ (4) $\rightarrow$ (2) und zur Polarisierung der Kernspin-Verteilung (dynamische Kernpolarisation).



9.6. Bestimmung der Signalintensitätsverhältnisse in der ESR-Spektroskopie

Das Intensitätsverhältnis von dem mittleren zum äußeren Signal bei n equivalent koppelnden Kernen mit Kernspin $I = 1/2$ (n geradzahlig) läßt sich an Hand des Pascal'schen Zahlendreiecks veranschaulichen.

n					
0			1		
1		1		1	
2		1	2	1	
3		1	3	3	1
4	1	4	6	4	1

In jeder Zeile stehen von links nach rechts die Zahlen

$$\binom{n}{0} \quad \binom{n}{1} \quad \binom{n}{2} \quad \dots \quad \dots \binom{n}{n}$$

und mit $k = 0, 1, 2 \dots n$ gilt:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad ;$$

für den mittleren (nur bei geradem n vorhandenen) Wert gilt dann:

$$\binom{n}{n/2} = \frac{n!}{(n/2!)^2} \quad .$$

Beispiel: für 12 equivalent koppelnde Kerne errechnet man ein Signalverhältnis nach

$$\frac{12!}{(6!)^2} = 924 \quad ,$$

für 36 equivalent koppelnde Kerne entsprechend

$$\frac{36!}{(18!)^2} = 9\,075\,135\,300 \quad .$$

9.7. Charakteristische Aufnahmedaten, angegeben für das in Abb.20 gezeigte ESR-Spektrum (Bruker ER 420-X-Band Spektrometer)

Mikrowellenfrequenz	9.39153 GHz
Mikrowellenleistung	20 dB
Resonator	TE 102
Phase	290°
Frequenz	100 kHz
Modulationsamplitude	0.04 mT

Verstärkungsfaktor	2.5×10^5
Sweepmitte	335 mT
Sweepbreite	100 mT/60 cm
Sweepdauer	2 ksec

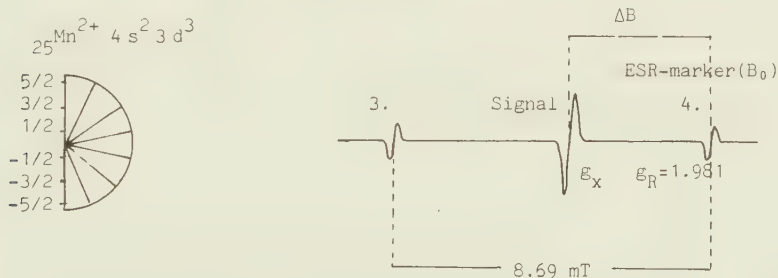
Mikrowellenfrequenz und Sweepmitte sind über den gyromagnetischen

Quotienten des Elektrons miteinander verknüpft:

$$28.02948 \text{ MHz/mT} \times 335 \text{ mT} = 9.39153 \text{ GHz} \quad .$$

9.8. Bestimmung des g-Wertes der gemessenen ESR-Spektren

Der g-Wert wurde bei Messungen auf dem Bruker ER-420 ESR Spektrometer elektronisch ermittelt, am JEOL-JES-PE-3X ESR Spektrometer mit Hilfe von mit Mn(II)Ionen gedoptem MgO als Referenz gemessen²⁷⁸.



Der g-Wert der vierten Resonanz des Standards ($I_4 = 1/2$), von der Tief-feldseite des Spektrums aus gerechnet, beträgt $g_R = 1.981$, der Abstand zur dritten Resonanz 8.69 mT. Umformen von Gl.(16)

$$\nu_0 = \gamma_e B_0 \quad (16)$$

$$h\nu_0 = h\gamma_e B_0 \quad \text{mit} \quad \gamma_e = \frac{e \times g_e}{4\pi m_e}, \quad g_e = 2.0023 \quad \text{und}$$

$$\mu_B = \frac{e \times \hbar}{2 \times m_e}, \quad m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad \text{führt zu}$$

$$h\nu = g_R \times \mu_B \times B_0 \quad \text{bzw.} \quad h\nu = g_x \times \mu_B \times (B_0 - \Delta B) \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \text{und weiter zu} \quad g_x &= \frac{h\nu}{\mu_B (B_0 - \Delta B)} = \frac{h\nu/\mu_B}{h\nu/g_R \times \mu_B - \Delta B} = \\ &= \frac{665.1}{335.7 - \Delta B} \quad (16b) \end{aligned}$$

mit $\nu = 9300 \text{ MHz}$ für den JES-UCX-2 cavity resonator²⁷⁹.

$$\begin{aligned} \mu_B &= 9.2741 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ erg/G}; 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J} = 10^{-7} \text{ VAs}; \\ 1 \text{ G} &= 10^{-4} \text{ Vs m}^{-2} = 10^{-4} \text{ T}); \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js.} \end{aligned}$$

Der Zahlenwert von ΔB in mT, der aus dem Spektrum entnommen wird, wird in Gl.(16b) eingesetzt.

9.9. Ermittlung der hfs-Kopplungskonstanten mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion

Das ESR-Spektrum von Abb.14 wurde durch Aufnahme der Autokorrelationsfunktion ausgewertet. Sie gibt die Abstände periodisch wiederkehrender Signale in mT an und vereinfacht so die Spektralanalyse²⁸⁰. Die höchsten Signale geben die wahrscheinlichsten Kopplungskonstanten wieder. Die Autokorrelationsfunktion

$$A(\Delta B) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(B) \times I(B - \Delta B) dB \quad (19)$$

ergibt die periodischen Linienabstände a_i , wobei $I(B)$ die Intensität des Signals als Funktion der magnetischen Induktion B ist. $A(\Delta B)$ besitzt ein

relatives Maximum, wenn ΔB einem Linienabstand, dessem ganzzahligen Vielfachen oder einer Kombination aus mehreren a_i gleicht.

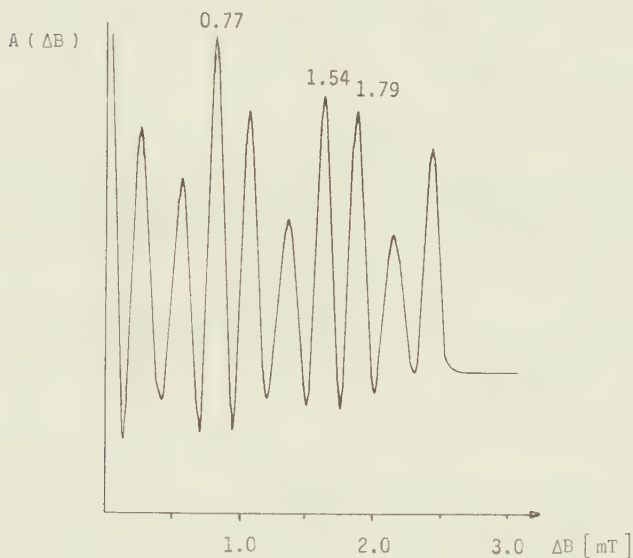


Abb.48 Autokorrelationsfunktion $A(\Delta B)$ des in Abb.14 gezeigten ESR-Spektrums; 20 mT $\hat{=}$ 4096 Datenpunkten, 500 Datenpunkte $\hat{=}$ 87 mm im Original (Din A 4, 71% verkleinert). B ist der Betrag der magnetischen Induktion oder magnetischen Flußdichte^{281,282}.

9.10. Die Ermittlung der hfs-Kopplungskonstanten mit Hilfe des ENDOR-Verfahrens

Technisch aufwendiger, aber exakt ist die ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)-Methode^{95,96,283}, die besonders die Analyse sehr komplizierter ESR-Spektren stark vereinfacht.

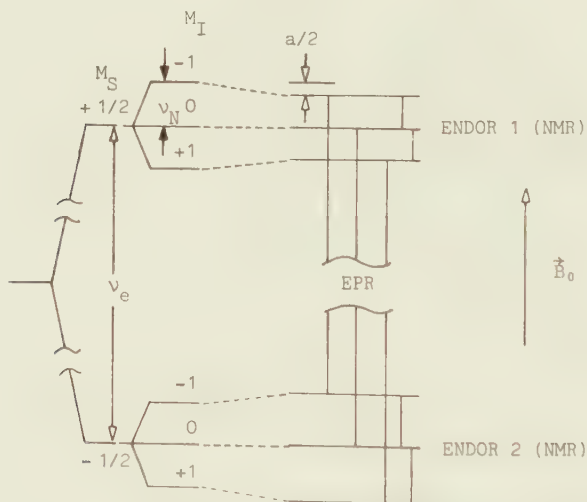


Abb.49 Energieniveaudiagramm für die Wechselwirkung eines Elektrons e ($S = 1/2$) mit zwei äquivalent koppelnden Kernen N ($I = 1/2$) in einem Magnetfeld mit der magnetischen Induktion $\vec{B}_0$;
 $0 < |a/2| < v_N$.

Für die beobachteten ENDOR-Frequenzen gilt

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |v_N - aM_S| \quad (20)$$

mit der hfs-Kopplungskonstante a und der freien Kernfrequenz ν_N .

Ein Übergang zwischen zwei Zeeman-Niveaus, bei dem das Elektron seinen Spinzustand ändert $\{\Delta M_S = 1, \Delta M_I = 0\}$, kann durch elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν_e angeregt werden.

Nach der Resonanzbedingung (Gl.(16)) sind Frequenz und magnetische Induktion proportional. Das Verhältnis

$$\nu_e / B_0 = g_e \times \mu_B / h = \gamma_e \quad (16c)$$

nennt man den gyromagnetischen Quotienten γ_e . γ_e beträgt für das Elektron 28.02948 MHz/mT¹²⁰;

$$\frac{2.0023 \times 9.2741 \times 10^{-24} \text{ VAs}}{6.625 \times 10^{-34} \text{ VAs T}} = 2.802948 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} = 28.029 \text{ MHz/mT}.$$

9.11. Berechnung der Frequenz des freien Elektrons und des freien Protons

Für die Berechnung der Kernfrequenzen gilt analog

$$\nu_N / B_0 = g_N \times \mu_N / h = \gamma_N \quad (16c)$$

$$\text{bzw. } \gamma_N = \frac{e}{4\pi m_p} \times g_N = 7.620 \times g_N [\text{kHz/mT}]$$

Für eine magnetische Induktion B_0 von z.B. 315 mT ergibt sich dann für die Frequenz des freien Elektrons nach (16)

$$\nu_e = 28.029 \text{ MHz/mT} \times 315 \text{ mT} = 8.83 \text{ GHz}$$

und mit $g_N(^1\text{H}) = 5.5854$ für die Frequenz des freien Protons

$$\nu_H = 42.56 \text{ kHz/mT} \times 315 \text{ mT} = 13.4 \text{ MHz} \quad (\text{vgl. Lit.283}).$$

Durch selektive Anregung einer Elektronen- und einer Kernfrequenz erhält man eine Polarisierung und dadurch bedingt die Depopulierung bestimmter Niveaus - ähnlich dem Solomon-Modell - und erreicht eine NMR-Empfindlichkeitssteigerung bis zum Faktor 10^5 ⁹⁵. Die Größe des ENDOR-Effekts ist ebenfalls abhängig von den Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Methode findet in Verbindung mit NMR-, EPR- und Triple-Resonanzmessungen vielseitige Verwendung²⁸⁴⁻²⁸⁷.

9.12. Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalintensitäten des in den Abbildungen 12 und 13 gezeigten Systems

Die graphische Darstellung (Abb.19) in Abschn.3.4. wurde aus den hier aufgelisteten Daten erhalten. Die Intensität des mittleren Signals wurde als Bezugsgröße gewählt ($k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $N_a = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Spektrum Nr.	Intensität I [w.E.] ^a	T [°C]	T [K]	t ^b [min]	1/kT [kJ ⁻¹ mol]
1	133	-20	253	-	0.475
2	109	-50	223	15	0.539
3	25	-80	193	23	0.623
4	0	-65	208	15	0.578
5	119	-50	223	18	0.539
6	153	-35	238	15	0.505
7	133	-20	253	15	0.475
8	97	-5	268	15	0.449
9	0	-65	208	20	0.578
10	80	-50	223	15	0.539

^a die Intensität kann in willkürlichen Einheiten angegeben werden (z.B. Originalsignalhöhe in mm); ^b zeitlicher Abstand zur vorherigen Messung.

9.13. Berechnung des Nullfeldparameters D für Triplett-Biradikale höherer Symmetrie

Die Spin-Spin-Wechselwirkung D wird für Triplett-Biradikale durch den Energieunterschied zwischen dem z-Niveau und dem Mittel aus x- und y-Niveau bestimmt (Abb.17, Abschn.3.4.). Für höhere Symmetrie sind x und y entartet (E = 0) und es gilt

$$\tilde{\nu} = \frac{g_e \times \mu_B}{h \times c} \times D' = 9.3496 \times 10^{-4} \times D' (\text{in mT}) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (21)$$

D' wird dem Spektrum entnommen^{129,133}. $\tilde{\nu}$ repräsentiert die Energie des ersten Elektrons im internen Feld des Triplett-Biradikals und wird Spin-

-Spin-Wechselwirkung oder Nullfeldparameter D genannt.

Beispiel: $D' = 199.75 \text{ mT}$

$$D = 9.3496 \times 10^{-4} \times 199.75 \text{ cm}^{-1} = 0.1868 \text{ cm}^{-1} \text{ (Lit.128).}$$

Linie a ist genau um 0.32 mT (4 w.E.) vom fiktiven Signal erster Ordnung zu tiefem Feld verschoben und muß genau im Schwerpunkt (---) liegen. Die Signale des Dubletts ($k_z = 1$) mit den Entfernungen b und c vom Schwerpunkt sind entsprechend um 10 bzw. 2 w.E. verschoben. Der Abstand des Schwerpunkts von der Linie erster Ordnung errechnet sich aus $(10 \text{ w.E.} - b)$ bzw. $(2 \text{ w.E.} + c)$ über das inverse Intensitätsverhältnis

$$\frac{b}{c} = \frac{3}{1} \quad \Rightarrow \quad b = 3c$$

mit $10 \text{ w.E.} - b = 2 \text{ w.E.} + c$ und Substitution von b zu: $c = 2 \text{ w.E.}$ und damit wiederum $2 \text{ w.E.} + 2 \text{ w.E.} = 4 \text{ w.E.}$. Analog läßt sich errechnen, daß Linie e im Schwerpunkt der Signalgruppe liegt.

Effekte zweiter und höherer Ordnung sind nur bei großen hfs-Kopplungskonstanten und mittleren bis kleinen Feldstärken zu beobachten.

9.15. Moleküldarstellungen im theoretischen Teil

Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen wurde mit Hilfe des Erlanger Graphik-Systems (ERLGRAPH) Version 2.03 M/GKSMINT copyright (C) 1982/83/84 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen (RRZE) erstellt.

k_z	6	5	4	3	2	1	0
n	10	34 10	52 28 8	66 44 22 6	76 52 32 16 4	82 52 36 22 10 2	84 60 40 24 12 4 0
0							1
2						1	1 1
4					1	1 3	1 3 2
6					1 5	1 5 9	1 5 9 5
8		1	1	7	1 7 20	1 7 20 28	1 7 20 28 14
10	1	1 4	1 9 35	1 9 35 75	1 9 35 75 90	1 9 35 75 90 42	
12	1	1 11	1 11 54	1 11 54 154 275	1 11 54 154 275 297	1 11 54 154 275 297 132	

k_z	11/2	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2
n	11	31 9	47 25 7	59 37 19 5	67 45 27 13 3	71 49 31 17 7 1
1						
3						1 2
5				1	1 4	1 4 5
7			1	1 6	1 6 14	1 6 14 14
9		1	1 8	1 8 27	1 8 27 48	1 8 27 48 42
11	1	1 10	1 10 44	1 10 44 110	1 10 44 110 165	1 10 44 110 165 132

Tab.21 Relative Intensitäten I der in einem ESR-Spektrum zweiter Ordnung erwarteten Linien für den Fall n equivalent

valent koppelnder Kerne mit Spin $I = 1/2$. Die k_z -Werte entsprechen der Aufspaltung im fiktiven Spektrum erster Ordnung in Vielfachen der Kopplungskonstante a, von der Spektrallinien aus gerechnet, darunter sind die jeweiligen Tieffeldverschiebungen in Einheiten von a^2/ν_0 der beobachteten ESR-Linien angegeben ¹⁴².

10. Literaturverzeichnis

1. Gomberg M., Chem. Ber. 1902, 35, 2397.
2. Der Begriff "persistent" (beständig, langlebig) ist dem Ausdruck "stabil" vorzuziehen, der besser nur auf die Mehrzahl kommerziell erhältlicher Substanzen anzuwenden ist; siehe dazu Griller D., Ingold K. U., Acc. Chem. Res. 1976, 9, 13.
3. Mc Manus S. P., Pittman Jr., C. U., in 'Organic Reactive Intermediates', Academic Press, New York 1973, p. 194 ff.; Lossing F. P., Holmes J. L., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6917.
4. Olah G. A., Prakash G. K. S., Sommer J., Science 1979, 206, 13.
5. Hammett L. P., Deyrup A. J., J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 2721.
6. Jackman L. M., Sternhell S., 'Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd ed., Pergamon Press, Oxford 1969;
Fraenkel G., Farnum D. G., in 'Carbonium Ions', Eds. Olah G. A., Schleyer P.v.R., Vol. 1, Wiley Interscience, New York 1968.
7. Sundaralingam M., Chwang A. K., in 'Carbonium Ions', Eds. Olah G. A., Schleyer P.v.R., Vol. 5, Chap. 39, Wiley Interscience, New York 1976.
8. Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S., '¹³C-NMR Spektroskopie', Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
9. Prakash G. K. S., Husain A. Olah G. A., Angew. Chem. 1983, 95, 51.

10. Kelly D. P., Leslie D. R., Smith B. D., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 687.
11. Brown H. C., Periasamy M., J. Org. Chem. 1982, 47, 4740.
12. Olah G. A., Asensio G., Mayr H., J. Org. Chem. 1978, 43, 1518; Siehl H.-U., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 635; Siehl H.-U., Koch E. W., J. Org. Chem. 1984, 49, 575.
13. Olah G. A., Liang G., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 194.
14. Olah G. A., Donovan D. J., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5026; Olah G. A., White A. M., *ibid.* 1969, 91, 5801.
15. Myhre P. C., Kruger J. D., Hammond B. L., Lok S. M., Yannoni C. S., Macho V., Limbach H. H., Vieth H. M., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6079.
16. Saunders M., Kates M. R., J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 3571 und *ibid.* 1980, 102, 6867; Yannoni C. S., Macho V., Myhre P. C., *ibid.* 1982, 104, 7380 und *ibid.* 1982, 104, 907; Ranganayakulu K., Sorensen T. S., J. Org. Chem. 1984, 49, 4310.
17. Olah G. A., Liang G., J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6803; Hogeveen H., Volger H. C., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1969, 88, 353.
18. Lustgarten R. K., Brookhart M., Winstein S., Gassman P. G., Patton D. S., Richey Jr., H. G., Nichols J. D., Tetrahedron Lett. 1970, 20, 1699.
19. Masamune S., Cain E. N., Vukov R., Takada S., Nakatsuka N., Chem. Commun. 1969, 243.

20. Schwarz H., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1981, 20, 991.
21. Masamune S., Pure Appl. Chem. 1975, 44, 861.
22. Derartige Strukturen lassen sich als dreidimensionale Aromaten mit sechs interstitiellen Elektronen betrachten; P.v.R. Schleyer, private Mitteilung.
23. Mc Murry J. E., Hodge C. N., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6450.
24. Saunders M., Vogel P., Hagen E. L., Rosenfeld J., Acc. Chem. Res. 1973, 6, 53.
25. Calves J.-Y., Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 1788.
26. Fornarini S., Speranza M., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 869.
27. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H., Chem Lett. 1984, 1351; Ladika M., Stang P. J., Schiavelli M. D., Kowalski M. H., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6372.
28. Mc Lafferty F. W., 'Mass Spectrometry of Organic Ions', Academic Press, New York 1963; Benn M. H., Sorensen T. S., Hogg A. M., Chem. Commun. 1967, 574.
29. Mc Adoo D. J., Mc Lafferty F. W., Bente III, P. F., J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 2027.
30. Review-Artikel: Prakash G. K. S., Rawdah T. N., Olah G. A., Angew. Chem. 1983, 95, 356-367 und Pagni R. M., Tetrahedron 1984, 40, 4161-4215.
31. Olah G. A., Liang G., Schleyer P.v.R., Parker W., Watt C. I. F., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 966.

32. Meijere A. de, Schallner O., Weitmeyer C., Spielmann W., Chem. Ber. 1979, 112, 908.
33. Prof. P.v.R. Schleyer, private Mitteilung; Olah G. A., Liang G., Schleyer P.v.R., Engler E. M., Dewar M. J. S., Bingham R. C., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 6829.
34. Chivers T., Acc. Chem. Res. 1984, 17, 166.
35. Bouvy A., Janousek Z., Viehe H. G., Synthesis 1983, 718.
36. Oth J. F., Smith D. M., Prange U., Schröder G., Angew. Chem. 1973, 85, 352.
37. Olah G. A., Staral J. S., Liang G., Paquette L. A., Melega W. P., Carmody M. J., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 3349.
38. Olah G. A., Staral J. S., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6290; Olah G. A., Liang G., ibid. 1977, 99, 6045.
39. Schötz K., private Mitteilung; Dissertation, Erlangen vorauss. 1985.
40. Hogeveen H., Kwant P. W., Acc. Chem. Res. 1975, 8, 413 und Tetrahedron Lett. 1973, 19, 1665.
41. Dewar M. J. S., Holloway M. K., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6619.
42. Carnadi H., Giordano C., Heldeweg R. F., Hogeveen H., Kruchten E. M. G. A. van, Israel J. Chem. 1981, 21, 229.
43. Schötz K., Clark T., Schallner H., Schleyer P.v.R., J. Org. Chem. 1984, 49, 733.
44. Gassman P. G., Tidwell T. T., Acc. Chem. Res. 1983, 16, 279; Tidwell T. T., Angew. Chem. 1984, 96, 16.

45. Krogh-Jespersen K., Schleyer P.v.R., Pople J. A., Cremer D., J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4301. '
46. Chandrasekhar J., Schleyer P.v.R., Krogh-Jespersen K., J. Comput. Chem. 1981, 2, 356.
47. Sandström J., 'Dynamic NMR Spectroscopy', Academic Press, London New York 1982, p.77 ff..
48. Bauer H., Angrick M., Rewicki D., Organ. Magn. Reson. 1979, 12, 624.
49. Brendel D., Diplomarbeit, Erlangen 1982.
50. Engdahl C., Ahlberg P., J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 3940; Jonsäll G., Ahlberg P., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1125.
51. Baum R. M., Chem, & Eng. News 1983, Jan. 3, p. 30.
52. Cheng A. K., Anet F. A. L., Mioduskii J., Meinwald J., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 2887.
53. Lyerla J. R., Yannoni C. S., Fyfe C. A., Acc. Chem. Res. 1982, 15, 208; Yannoni C. S., Clarke T. C., Kendrick R. D., Macho V., Miller R. D., Myhre P. C., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983, 96 (1-4), 305.
54. Brown C. E., Roerig S. C., Fujimoto J. M., Burger V. T., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1506.
55. Criegee R., Moschel A., Chem. Ber. 1959, 92, 2181.
56. Himmele W., Fliege W., Fröhlich H., Synthesis 1973, 615.
57. Criegee R., Angew. Chem. 1962, 74, 703.

58. Criegee R., Rucktäschel R., Chem. Ber. 1970, 103, 50.
59. Criegee R., Louis G., Chem. Ber. 1957, 90, 417.
60. Hart A. J., O'Brien D. H., Russell C. R., J. Organomet. Chem. 1974, 72, C 19.
61. Adam W., Tetrahedron Lett. 1963, 21, 1387.
62. Mc Kennis J. S., Brenner L., Schweiger J. R., Pettit R., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 7, 365.
63. Boche G., Etzrodt H., Marsch M., Thiel W., Angew. Chem. 1982, 94, 141.
64. McMahon T. B., Kebarle P., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 3399.
65. Criegee R., Dekker J., Engel W., Ludwig P., Noll K., Chem. Ber. 1963, 96, 2362.
66. Seebach D., Graf B., Angew. Chem. 1968, 80, 532.
67. Pasto D. J., Mitra D. K., J. Org. Chem. 1982, 47, 1381.
68. Fongers K. S., Hogeveen H., Kingma R. F., Synthesis 1982, 839.
69. Maier G., Schneider M., Kreiling G., Mayer W., Chem. Ber. 1981, 114, 3922, 3935 und 3959; Li P. H., McGee Jr., H. A., Chem. Commun. 1969, 592.
70. Olah G. A., Liang G., Paquette L. A., Melega W. P., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 4328.

71. Saunders M., Cox D., Ohlmstead W., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3018; Saunders M., Cox D., Lloyd J. R., *ibid.* 1979, 101, 6656; Lee L., Russell J. A., Su R. T. M., Cross R. J., Saunders M., *ibid.* 1981, 103, 5031.
72. Myhre P. C., Yannoni C. S., J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 230.
73. Siehl H.-U., Dissertation, Saarbrücken 1977.
74. Stothers J. B., '¹³C-NMR Spectroscopy'. Academic Press, New York 1972, p. 91, 225.
75. Olah G. A., Staral J. S., Paquette L. A., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 1267.
76. Levy G. C., Lichter R. L., Nelson G. L., '¹³C-NMR Spectroscopy', 2nd ed., Wiley Interscience, New York 1980.
77. Spiess H., Schneider W. G., Tetrahedron Lett. 1961, 14, 468; s. a. Bradamante S., Pagani G. A., J. Org. Chem. 1984, 49, 2863.
78. Olah G. A., Mateescu G. D., J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1430.
79. O'Brien D. H., Hart A. J., Russell C. R., J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 4410.
80. Fliszár S., Cardinal G., Bérardin M.-T., J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5287.
81. Kloosterziel H., Werner M. A., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1975, 94, 124.
82. Katz T. J., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 3785.

83. Fraenkel G., Carter R. E., McLachlan A., Richards J. H., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5846.
84. Collins C. J., Chem. Soc. Rev. 1975, 4, 251; Arnett E. M., Hofelich T. C., J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3522.
85. Dean P. A. W., Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 7264; Bacon J., Dean P. A. W., Gillespie R. J., Can. J. Chem. 1969, 47, 1657; die Komplexe $[\text{NEt}_4]^+ [\text{SbCl}_n\text{F}_{6-n}]^-$ ($n = 0-6$) sind mit ^{19}F - und ^{121}Sb -NMR Spektroskopie in Lösung vermessen worden, sind aber in starken Säuren nicht stabil: Dove M. F. A., Sanders J. C. P., Lloyd Jones E., Parkin M. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1578.
86. Martin M. L., Delpuech J.-J., Martin G. J., 'Practical NMR Spectroscopy', Heyden & Son Ltd., London 1980.
87. Brevard C., Granger P., 'Handbook of High Resolution Multinuclear NMR', Wiley Interscience, New York 1980.
88. Farrar T. C., Becker E. D., 'Pulse and Fourier Transform NMR', Academic Press, New York London 1971.
89. Levy G. C., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 352.
90. Maryott A. A., Farrar T. C., Mahnberg M. S., J. Chem. Phys. 1971, 54, 64.
91. Solomon I., Phys. Rev. 1955, 99, 559.
92. Kuhlmann K. F., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 7355.
93. Günther H., 'NMR-Spektroskopie', Thieme Verlag, Stuttgart 1973; s. a. Dalal N. S., "Advances in FT-NMR Methodology for Paramagnetic

- Solutions" in 'Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry', Ed. Marshall A. G., Plenum Press, New York London 1982, p. 323-344.
94. Hatch G. F., Kreilick R., Chem. Phys. Lett. 1971, 10, 490.
95. Kurreck H., Kirste B., Lubitz W., Angew. Chem. 1984, 96, 171.
96. ESR ist das Akronym für Electron Spin Resonance; korrekter wäre die Bezeichnung EPR, Electron Paramagnetic Resonance, die neben dem Spin- auch den Bahnmagnetismus des Elektrons berücksichtigt; s. a. Weltner Jr., W., 'Magnetic Atoms and Molecules', Van Nostrand-Reinhold, New York 1983, p. 219 f..
97. Dewar M. J. S., Thiel W., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 4899; MOPAC Manual by Stewart J. J. P., Dewar group, University of Texas, Austin, Texas 78712, USA 1983 und dort zitierte Literatur.
98. Verwendeter Umrechnungsfaktor: $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4.184 \text{ J}$ (s. Lit.262).
99. Dewar M. J. S., Thiel W., J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 4907.
100. Childs R. F., Acc. Chem. Res. 1984, 17, 347; Childs R. F., McGlinchey M. J., Varadarajan A., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5974; Childs R. F., Varadarajan A., Lock C. J. L., Faggiani R., Fyfe C. A., Wasylishen R. E., ibid. 1982, 104, 2452; Goldstein M. J., Wenzel T. T., Whittaker G., Yates S. F., ibid. 1982, 104, 2669.
101. Winstein S., Q. Rev., Chem. Soc. 1969, 23, 141.
102. Childs R. F., Mulholland D. L., J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 96.
103. Schäfer W., Hellmann H., Angew. Chem. 1967, 79, 566.

104. Koster J. B., Timmermans G. J., Bekkum H. van, *Synthesis* 1971, 139.
105. Driessen P. B. J., Hogeveen H., *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1193.
106. Haddon R. C., Raghavachari K., *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 118.
107. Westmoreland Jr., T. D., Bhacca N. S., Wander J. D., Day M. C., *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 2019; Day M. C., Medley J. H., Ahmad N., *Can. J. Chem.* 1983, 61, 1719.
108. Krüger C., Roberts P. J., Tsay Y.-H., Koster J. B., *J. Organomet. Chem.* 1974, 78, 69.
109. Broxterman Q. B., Hogeveen H., Kok D. M., *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 173; Kok D. M., Dissertation, Groningen 1981.
110. Courtneidge J. L., Davies A. G., Lusztyk E., Lusztyk J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1984, 155.
111. Bock H., Roth B., Maier G., *Chem. Ber.* 1984, 117, 172.
112. ΔB_{pp} entspricht der zwischen der unteren und oberen Spitze eines Dispersionssignals gemessenen Linienbreite (peak to peak linewidth).
113. Hoberg H., Krause S., Ziegler E., *J. Organomet. Chem.* 1980, 184, 1.
114. Bock H., Roth B., Maier G., *Angew. Chem.* 1980, 92, 213.
115. Heilbronner E., Jones T. B., Krebs A., Maier G., Malsch K.-D., Pocklington J., Schmelzer A., *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 564.
116. Fox M. A., Campbell K. A., Hünig S., Berneth H., Maier G., Schneider K.-A., Malsch K.-D., *J. Org. Chem.* 1982, 47, 3408; die Röntgenstruktur von Tetra-tert-butyltetrahedran ist bekannt: Irngartinger H.,

- Goldmann A., Jahr R., Nixdorf M., Rodewald H., Maier G., Malsch K.-D., Emrich R., Angew. Chem. 1984, 96, 967.
117. Broxterman Q. B., Hogeveen H., Tetrahedron Lett. 1983, 24, 639.
118. Courtneidge J. L., Davies A. G., Lusztyk J., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 893.
119. Blum W., Kurreck H., Richter W. J., Schwarz H., Thies H., Angew. Chem. 1983, 95, 59.
120. Gerson F., 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie', Verlag Chemie, Weinheim 1967.
121. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., 'High Resolution Nuclear Magnetic Resonance', McGraw Hill, New York 1959.
122. Schulman J. M., Venanzi T. J., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 4739; zum Jahn-Teller Effekt s. a. Ceulemans A., Beyens D., Vanquickenborne L. G., ibid. 1984, 106, 5824.
123. Gisin M., Wirz J., Helv. Chim. Acta 1983, 66, 1556.
124. Rule M., Mathin A. R., Seeger D. E., Hilinski E. F., Dougherty D. A., Berson J. A., Tetrahedron 1982, 38, 787; Jain R., Snyder G. J., Dougherty D. A., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 7294.
125. Dowd P., Chow M., Tetrahedron 1982, 38, 799 und dort zitierte Lit..
126. Chisholm W. P., Yu H. L., Murugesan R., Weissman S. I., Hilinski E. F., Berson J. A., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4419; Hilinski E. F., Milton S. V., Ramana C., Rentzepis P. M., Can. J. Chem. 1983, 61, 999.

127. McElwee White L., Dougherty D. A., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3466.
128. Saunders M., Berger R., Jaffe A., McBride J. M., O'Neill J., Breslow R., Hoffman Jr., J. M., Perchonok C., Wasserman E., Hutton R. S., Kuck V. J., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3017.
129. Breslow R., Hill R., Wasserman E., J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5349.
130. Breslow R., Chang H. W., Hill R., Wasserman E., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 1112.
131. Barker P. J., Davies A. G., Fisher J. D., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 587.
132. Wasserman E., Barash L., Trozzolo A. M., Murray R. W., Yager W. A., J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2304.
133. Wasserman E., Snyder L. C., Yager W. A., J. Chem. Phys. 1964, 41, 1763.
134. Wentrup C., 'Reaktive Zwischenstufen', Bd.1 und 2, Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
135. Scheffler K., Stegmann H. R., 'Elektronenspinresonanz', Springer Verlag, Berlin 1970.
136. Pake G. E., Tuttle T. R., Phys. Rev. Lett. 1959, 3, 423.
137. Auch für das CD_2H_2^+ -Radikalkation wurden Effekte zweiter Ordnung gefunden, s. Knight Jr., L. B., Steadman J., Feller D., Davidson E. R., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3700.
138. 'Fluorine-containing Free Radicals', Ed. Root J. W., ACS Symposium Series 66, Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1978.

139. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys. 1965, 43, 2704.
140. Meakin P., Krusic P. J., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 8185.
141. Chen K. S., Kochi J. K., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 794; Edge D. J., Kochi J. K., ibid. 1972, 94, 6485; Chen K. S., Krusic P. J., Meakin P., Kochi J. K., J. Phys. Chem. 1974, 78, 2014.
142. Fessenden R. W., J. Chem. Phys. 1962, 37, 747; Fessenden R. W., Schuler R. H., ibid. 1963, 39, 2147.
143. Die von Meakin und Krusic¹⁴⁰ gemachte Beobachtung, daß bei der Aufnahme des ESR Spektrums des Perfluorethylradikals in CClF₃-Matrix ein Quartett (a = 2.29 mT) unbekannter Herkunft auftritt, beruht möglicherweise auf einer Radikal-Matrix-Wechselwirkung; s. a. Quin X.-Z., Walther B. W., Williams F., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1667; Rideout J., Symons M. C. R., J. Chem. Res. (S) 1984, 268.
144. McBride J. M., Vary M. W., Whitsel B. L., in 'Organic Free Radicals', ACS Symposium Series 69, chap. 12, p. 208 ff., Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1978; die Wechselwirkungen von Ionenpaaren, wie sie für bestimmte Anilinium- und Pyridiniumsalze auftreten können, beeinflussen die Linienbreiten der NMR Signale: Suezawa H., Kodama T., Ogino J.-I., Hirota M., Chem. Lett. 1984, 1645.
145. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H., J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 1285 und 1294.
146. Bischof P., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6844 und dort zitierte Lit..
147. Skell P. S., Baxter III., H. N., Taylor C. K., J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 120.

148. Die "least-squares Analyse" der Spindichten wurde nach Weglassen (annihilation)¹⁴⁶ der höheren Spinkomponenten durchgeführt.
149. Dewar M. J. S., Hashmall J. A., Venier C. G., J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1953; Dewar M. J. S., Trinajstić N., Chem. Commun. 1970, 646 und J. Chem. Soc. A, 1971, 1220.
150. Fermi E., Z. Phys. 1930, 60, 320.
151. Jarrett H. S., J. Chem. Phys. 1956, 25, 1289.
152. Mc Connell H. M., J. Chem. Phys. 1956, 24, 632; Mc Connell H. M., Chesnut D. B., ibid. 1958, 28, 107.
153. Billups W. E., Lin L.-J., Casserly E. W., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3698; Staley S. W., Norden T. D., ibid. 1984, 106, 3699.
154. Billups W. E., Lin L.-J., Tetrahedron Lett. 1983, 24, 1683.
155. Olah G. A., Grant J. L., Spear R. J., Bollinger J. M., Serianz A., Sipos G., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 2501.
156. Bertram J., Coleman J. P., Fleischmann M., Pletcher D., J. Chem. Soc., Perkin 2, 1973, 374.
157. Mayr H., Habilitationsschrift, Erlangen 1980.
158. Olah G. A., Arvanaghi M., Prakash G. K. S., Angew. Chem. 1983, 95, 770.
159. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer Verlag, Heidelberg 1976; Bremser W., Ernst L., Franke B., Gerhards R., Hardt A., 'Carbon-13

NMR Spectral Data; a "living" COM-Microfiche Collection of Reference Material', published by Verlag Chemie, Weinheim.

160. Schneider H.-J., Gschwendtner W., Heiske D., Hoppen V., Thomas F., Tetrahedron **1977**, 33, 1769.
161. Siehl H.-U., Hanack M., J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 2686.
162. Barfield M., Della E. W., Pigou P. E., Walter S. R., J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 3549.
163. Brownstein M., Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 2718.
164. Peterson P. E., Brockington R., Vidrine D. W., J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 2660; Olah G. A., Donovan D. J., Lin H. C., *ibid.* **1976**, 98, 2661.
165. Ich wurde durch die Kritik von Prof. H. Mayr ermutigt, 57 und 64 als identische Alkenylfluorosulfate zu formulieren (s. Olah G. A., Spear R. J., J. Am. Chem. Soc. **1975**, 97, 1845) und möchte ihm an dieser Stelle für die Durchsicht meiner Dissertation danken.
166. Capozzi G., Lucchini V., Marcuzzi F., Melloni G., Tetrahedron Lett. **1976**, 9, 717.
167. Unabhängig davon wurde auch eine Mischung aus Methanol und magic acid in SO_2ClF vermessen. Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigte bei -80°C ein einziges Signal (Quartett) bei $\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}} = 62.9$ ppm für MeOH_2^+ (identisch mit dem Literaturwert; Lit.14).
168. Poirier R. A., Demaré G. R., Yates K., Csizmadia I. G., J. Mol. Struct. **1983**, 94, 137.

169. Olah G. A., 'Halonium Ions', John Wiley & Sons, New York 1975.
170. Olah G. A., Westerman P. W., Melby E. G., Mo Y. K., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 3565; Olah G. A., Hockswender Jr., T. R., ibid. 1974, 96, 3574; Olah G. A., Porter R. D., Jeuell C. L., White A. M., ibid. 1972, 94, 2044.
171. Die Interpretation der Spektren des 2,3-Dimethyl-3-fluorbutyl-2-kations schließt andere Mechanismen nicht sicher aus; Olah G. A., Prakash G. K. S., Krishnamurthy V. V., J. Org. Chem. 1983, 48, 5116.
172. Mueller W. H., Angew. Chem. 1969, 81, 475.
173. Capozzi G., Lucchi O. de, Lucchini V., Modena G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 248.
174. Abdel-Malik M. M., Woodworth D. P. A., King J. F., Can. J. Chem. 1984, 62, 69.
175. Ionenradius von F^- : 136 pm (1.36 Å); Ionenradius von O^{2-} : 140 pm ¹⁷⁶.
176. Christen H. R., 'Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie', 4. Aufl., Verlag Sauerländer-Salle, Frankfurt a.M. 1973.
177. Holleman A. F., Wiberg E., 'Lehrbuch der Allgemeinen und Anorganischen Chemie', 81.-90. Aufl., Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1976.
178. Olah G. A., Nojima M., Kerekes I., Synthesis 1973, 786; Olah G. A., Shih J. G., Krishnamurthy V. V., Singh B. P., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4492 und dort zitierte Literatur.
179. Middleton W. J., J. Org. Chem. 1975, 40, 574.
180. Halasz S. P. v., Glemser O., Chem. Ber. 1971, 104, 1247.

181. Middleton W. J., Bingham E. M., Org. Synth. 1977, 57, 50.
182. Dear R. E. A., Gilbert E. E., J. Org. Chem. 1968, 33, 819.
183. Sharts C. M., Sheppard W. A., Org. React. 21 [2], p. 158, Wiley & Sons, New York 1974.
184. Gupta O. D., Shreeve J. M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 416.
185. Purrington S. T., Jones W. A., J. Org. Chem. 1983, 48, 761.
186. Purrington S. T., Everett T. S., Bumgardner C. L., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 1329; Craig N. C., Sloan K. L., Sprague J. L., Stevens P. S., J. Org. Chem. 1984, 49, 3847.
187. Elsheimer S., Dolbier Jr., W. R., Murla M., J. Org. Chem. 1984, 49, 205.
188. Franz R., J. Fluorine Chem. 1980, 15, 423; auch $R_4N^+F^-$ ist als mildes Fluorierungsmittel geeignet: Cox D. P., Terpinski J., Lawrynowicz W., J. Org. Chem. 1984, 49, 3216.
189. Hennion G. F., Banigan Jr., T. F., J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1202.
190. Skattebøl L., Tetrahedron 1965, 21, 1357.
191. Der Vorschlag, eine cyclische Struktur wie 76 zu formulieren, wurde von Prof. P. Skell gegenüber doppelt haloniumverbrückten Dikationen wie 73 bevorzugt. Ich möchte ihm an dieser Stelle für die Anregungen und die Diskussion mit mir während seines Aufenthalts in Erlangen danken (Anm.: Kation 72 wurde zu diesem Zeitpunkt nicht erwähnt).
192. Collins M. J., Dénès G., Gillespie R. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1296.

193. Krestinski W. N., Bajenowa-Koslowskaja L. I., Chem. Zentralbl. I, 1930, 3170; Krestinski W. N., Chem. Ber. 1926, 59, 1930.
194. Salkind J., Kruglow A., Chem. Ber. 1926, 59, 1936; Salkind J., Ssigowa M., Chem. Zentralbl. I, 1927, 2058.
195. Siehl H.-U., Mayr H., J. Am. Chem. Soc. 1983, 95, 381.
196. INADEQUATE ist das Akronym für Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment; s. Benn R., Günther H., Angew. Chem. 1983, 95, 381.
197. Bax A., Freeman R., Kempell S. P., J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4851.
198. Bolte P., Klessinger M., Wilhelm K., Angew. Chem. 1984, 96, 149.
199. Buddrus J., Bauer H., Gotthardt H., Jung R., Angew. Chem. 1983, 95, 565.
200. Carter G. T., Fantini A. A., James J. C., Borders D. B., White R. J., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 255.
201. Levy G. C., Cargioli J. D., Anet F. A. L., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 1527.
202. Edlund U., Holloway C., Levy G. C., J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 5069.
203. March J., 'Advanced Organic Chemistry', 2nd ed., McGraw Hill, Auckland Tokyo 1977.
204. Salkind J., Rubin B., Kruglow A., Chem. Zentralbl. I, 1927, 2059.
205. Iyoda M., Nishioka K., Nose M., Tanaka S., Oda M., Chem. Lett. 1984, 131; Iyoda M., Sakaitani M., Miyazaki T., Oda M., ibid. 1984, 2005;

- Iyoda M., Tanaka S., Nose M., Oda M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1058.
206. Forche E. in 'Methoden der Organischen Chemie' (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 5/3, S. 206 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1962.
207. Hurd C. D., Wilkinson K., J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 739.
208. Cyclobutin-Derivate werden als Zwischenstufen diskutiert: Baumgart K.-D., Szeimies G., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 737.
209. Doutheau A., Saba A., Goré J., Synth. Commun. 1982, 12, 557.
210. Roedig A. in 'Methoden der Organischen Chemie' (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 614 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
211. Skattebøl L., Tetrahedron Lett. 1965, 26, 2175.
212. Hartzler H. D., J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 4527.
213. Oostveen E. A., Elsevier C. J., Meijer J., Vermeer P., Rec. Trav. Chim. Pays Bas 1982, 101, 382.
214. Kleijn H., Westmijze H., Meijer J., Vermeer P., J. Organomet. Chem. 1980, 192, 275.
215. Dongen J. P. C. M. van, Bie M. J. A. de, Steur R., Tetrahedron Lett. 1973, 16, 1371.
216. Janssen R. H. A. M., Lousberg R. J. J. C., Bie M. J. A. de, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 1981, 100, 85.
217. Brogli F., Heilbronner E., Kloster-Jensen E., Schmelzer A., Manocha A. S., Pople J. A., Radom L., Chem. Phys. 1974, 4, 107.

218. Dehmlow S. S., Dehmlow E. V., Liebigs Ann. Chem. 1973, 1753.
219. Dr. T. Clark, private Mitteilung.
220. Elementarladung $e = 1.6021892 \times 10^{-19}$ C (Lit.262).
221. Hittich R., Griesbaum K., Tetrahedron Lett. 1983, 24, 1147.
222. Courtneidge J. L., Davies A. G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 136.
223. Trætteberg M., Sydnæs L. K., Acta Chem. Scand. B, 1977, 31, 387;
Wenkert E., Leftin M. H., Michelotti E. L., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 617.
224. Ivitzky P., Bull. Soc. Chim. 1924, 35, 357.
225. Capozzi G., Romeo G., Marcuzzi F., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 959.
226. Brandsma L., Verkruijsse H. D., 'Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes', Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam 1981, p. 56.
227. Moran G., Green M., Orpen A. G., J. Organomet. Chem. 1983, 250, C 15.
228. Fraenkel G., Pramanik P., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1527.
229. Muller N., Pritchard D. E., J. Chem. Phys. 1959, 31, 768.
230. Shoolery J. N., J. Chem. Phys. 1959, 31, 1427.
231. Kamienska-Trela K., Biedrzycka Z., Machinek R., Knieriem B., Lüttke W., Org. Magn. Reson. 1984, 22, 317.

232. Marshall J. L., 'Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings', Verlag Chemie Int., Deerfield Beach 1983.
233. Koole N. J., Bie M. J. A. de, Hansen P. E., Org. Magn. Reson. 1984, 22, 146.
234. Krivdin L. B., Kalabin G. A., Nesterenko R. N., Trofimov B. A., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 4817.
235. Lowe G., Potter B. V. L., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 877.
236. Bolton P. H., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4299.
237. Sorensen T. S. in 'Carbonium Ions', Eds. Olah G. A., Schleyer P.v.R., p. 826 f., Wiley Interscience, New York 1970; Sorensen T. S., Can. J. Chem. 1964, 42, 2768.
238. Dytnerski D. M., Ranganayakulu K., Singh B. P., Sorensen T. S., Can. J. Chem. 1982, 60, 2993.
239. Olah G. A., Spear R. J., Westerman P. W., Denis J.-M., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 5855.
240. Birchall T., Myers R. D., Inorg. Chem. 1983, 22, 1751.
241. Sklenář V., Starčuk Z., Org. Magn. Reson. 1984, 22, 662.
242. Wang T.-C., Phys. Rev. 1955, 99, 566; zur Theorie der FT NQR Spektroskopie s. a. Klainer S. M., Hirschfeld T. B., Marino R. A., in 'Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry', Ed. Marshall A. G., Plenum Press, New York London 1982, p. 147-182.
243. Roberts J. D., 'Nuclear Magnetic Resonance', McGraw Hill, New York 1959.

244. Halliday J. D., Bindner P. E., Padamshi S., Can. J. Chem. 1984, 62, 1258.
245. Strange J. H., Morgan R. E., J. Phys. C: Solid St. Phys. 1970, 3, 1999.
246. Gerothanassis I. P., Org. Magn. Reson. 1983, 21, 719.
247. Samaan S., in 'Methoden der Organischen Chemie' (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/8, S. 452 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
248. Meinema H. A., Martens H. F., Noltes J. G., J. Organomet. Chem. 1976, 110, 183.
249. Ashe III., A. J., Ludwig Jr., E. G., Pommerening H., Organometallics 1983, 2, 1573.
250. Weber U., Zsolnai L., Huttner G., J. Organomet. Chem. 1984, 260, 281.
251. Schwarz W., Kolondra W., Weidlein J., J. Organomet. Chem. 1984, 260, C 1.
252. Olah G. A., Baker E. B., Evans J. C., Tolgyesi W. S., McIntyre J. S., Bastien I. J., J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1360.
253. Katz T. J., Gold E. H., J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1600.
254. Courtneidge J. L., Davies A. G., Luszytk E., Luszytk J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1984, 155.
255. Grace D. S. B., Hogeveen H., Wade P. A., Tetrahedron Lett. 1976, 2, 123.
256. Reetz M. T., Kessler K., Jung A., Tetrahedron Lett. 1984, 25, 729.

257. Benner J. P., Gill G. B., Parrott S. J., Wallace B., Begley M. J.,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1984, 315.
258. Korth H.-G., Sustmann R., Merényi R., Viehe H. G., J. Chem. Soc.,
Perkin Trans. 2, 1983, 67.
259. Ein ESR Signal ($g = 2.0030$) ohne Hyperfeinaufspaltung wird auch für
Magnesium aus dem Mg-Anthracen-Komplex in THF bei 20°C gefunden:
Raston C. L., Salem G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1702.
260. 'Organikum', Hgb. Schwetlick K., 15. Aufl., VEB, Deutscher Verlag
der Wissenschaften, Berlin 1976.
261. Kwasnik W. in 'Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie', Hgb.
G. Brauer, 3. Aufl., Bd. 1, S. 191 f., Ferdinand Enke Verlag,
Stuttgart 1975.
262. Die verwendeten Bezeichnungen entsprechen den Richtlinien von
'Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik', Document U.I.P.
20 (1978), 2nd ed., IUPAP, Physik Verlag GmbH, Weinheim 1981.
Anm.: aus Gründen der Einheitlichkeit wird der Druck im experimen-
tellen Teil in Torr angegeben; $760 \text{ Torr} \hat{=} 101325 \text{ Pa} \hat{=} 1 \text{ atm}$.
263. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{SbF}_5$; ^1H -NMR Spektrum (SO_2ClF , -80°C): $\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}} = 2.95 \text{ ppm}$;
 ^{13}C -NMR Spektrum (w.o.): $\delta^{\text{TMS}}_{\text{ext}} = 122.2 \text{ (br s, "-C}\equiv\text{N")}$, $2.5 \text{ (q, CH}_3\text{)}$
ppm.
264. Daub G. H., Leon A. A., Silverman I. R., Daub G. W., Walker S. B.,
Aldrichimica Acta 1984, 17 [1] 13.
265. Neue Methoden s. Kimura K., Sako S., Chem. Lett. 1984, 973; Kimura
K., Bandow S., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983, 56, 3578.

266. Seyferth D., Freyer W., J. Org. Chem. 1961, 26, 2604.
267. Criegee R., Noll K., Liebigs Ann. Chem. 1959, 627, 1.
268. Salkind und Mitarbeiter erhielten durch Reduktion von 86 mit Zn den polymeren Kohlenwasserstoff ' $C_8H_{12}O$ '; s. dazu Lit.204 und 190.
269. s. a. Fringuelli F., Mancini V., Taticchi A., Tetrahedron 1969, 25, 4249; Khan N. A., Org. Synth., Coll. Vol. 4, 1963, 851.
270. Weiner N., Org. Synth., Coll. Vol. 2, 1943, 280.
271. Farnum D. G., Mehta G., Silberman R. G., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 5048.
272. Ciabattini J., Nathan III., E. C., Tetrahedron Lett. 1969, 57, 4997.
273. Closs G. L., Böll W. A., Heyn H., Dev D., J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 173.
274. LaLancette E. A., Benson R. E., J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1941.
275. Ernst R. R., Anderson W. A., Rev. Sci. Instrum. 1966, 37, 93.
276. Yu C., Levy G. C., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6533.
277. Dwek A., Richards R. E., Taylor D., "Nuclear Electron Double Resonance in Liquids" in 'Annual Review of NMR Spectroscopy', Vol. 2, Academic Press, London New York 1969.
278. Rosenthal J., Yarmus L., Rev. Sci. Instrum. 1966, 37, 381.
279. Instruction Manual JEOL, JES-PE-3X JEOL Ltd., Tokyo, Japan 1972.
280. Grampp G., Schiller C. A., Analytical Chem. 1981, 53, 560.

281. Schneider F., Plato M., 'Elektronenspinresonanz', Thiemig Verlag, München 1971, S. 211.
282. Poole Jr., C. P., 'Electron Spin Resonance', 2nd ed., Wiley Interscience, New York 1983.
283. Hyde J. S., J. Chem. Phys. 1965, 43, 1806.
284. Bock H., Hierholzer B., Vögtle F., Hollmann G., Angew. Chem. 1984, 96, 74.
285. O'Malley P. J., Babcock G. T., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 817.
286. Fairhurst S. A., Smith I. M., Sutcliffe L. H., Taylor S. M., Org. Magn. Reson. 1982, 18, 231.
287. Fujita H., Deguchi Y., Ohya-Nishiguchi H., Ishizu K., Org. Magn. Reson. 1981, 16, 245.

Lebenslauf

Geburtsdatum	30. März 1954
Geburtsort	Weiden/Opf.
Eltern	Gottlieb Brendel (+ 25. Oktober 1965) und Therese Ida Georgine Brendel, geb. Motschieder
Schulbesuch	1960 - 1964 Volksschule in Schwabach 1964 - 1973 Adam-Kraft-Gymnasium Schwabach Abschluß: Abitur
Zivildienst	September 1973 bis Dezember 1974 Von März bis Juni 1975 Tätigkeit in einem forstbetrieblichen Unternehmen in Würzburg
Studienbeginn	Wintersemester 1975/76 an der Friedrich- Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Diplomchemiker- Vorprüfung	Juli 1978
Diplomchemiker- Hauptprüfung	Februar 1981
Diplomarbeit	März 1981 bis Februar 1982 unter Anleitung von Prof. Dr. P. v. Ragué Schleyer
Berufliche Tätigkeiten	April 1981 bis April 1983 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie; vom Oktober 1981 bis August 1982 Lehrtätigkeit an der Städtischen Wirtschaftsschule Erlangen; vom April 1983 bis April 1985 wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) der Universität.

